Über das farbenempfindliche Chlorsilber und Bromsilber.

Von

Ludwig Günther
gepr. Lehramtskandidat aus München.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Referent:
Professor **Dr. Wilhelm Muthmann.**

Korreferent:
Professor **Dr. Andreas Lipp.**

Separat-Abdruck
aus den Abhandlungen der Naturhistor. Gesellschaft Nürnberg, Bd. XV.

Nürnberg
Buchdruckerei U. E. Sebald
1904.

Über das farbenempfindliche
Chlorsilber und Bromsilber.

Von

Ludwig Günther
gepr. Lehramtskandidat aus München.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Referent:
Professor **Dr. Wilhelm Muthmann.**

Korreferent:
Professor **Dr. Andreas Lipp.**

ACAD. LUGD. BIBL.

Separat-Abdruck
aus den Abhandlungen der Naturhistor. Gesellschaft Nürnberg, Bd. XV.

Nürnberg
Buchdruckerei U. E. Sebald
1904.

Inhaltsangabe.

Seite

Literaturangaben 3

Zur Einleitung 5

I. Zur Geschichte des farbenempfindlichen Chlorsilbers 5

II. Experimenteller Teil:

A. Chemischer Teil:

1. Chlorsilber 17

2. Bromsilber 36

B. Physikalisch-chemischer Teil 40

1. Schmelzpunktbestimmungen. 40

2. Physikalische Mefsmethoden:

a) Potentialmessungen auf elektrometrischem Wege. . 42

b) Potentialmessungen mit Ausbleichflüssigkeiten. . . 45

3. Verhalten der Photochloride gegen weifses und farbiges Licht. 47

4. Sensibilisierung mit Farbstofflösungen. 55

III. Über die Theorien der Farbenbildung 61

Schlufsbetrachtungen 70

Literaturangaben.

1. **Becquerel E.** 1. Ann. Chim. Phys. (1848), III. Sér., 22. S. 451. „De l'image photographic colorée du spectre solaire."

   2. loc. sub 1 cit. (1849), III. Sér., 25. S. 447. „De l'image photochromatique du spectre solaire."

   3. loc. sub 1 cit. (1854), III. Sér., 42. S. 445. „Nouvelles recherches sur les impressions colorées produites lors de l'action chimique de la lumière".

2. **v. Bibra.** Journ. f. prakt. Chem. (1875) 12. S. 39. „Über die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte und über Silberchlorür."

3. **Carey Lea.** 1. Am. Jour. Sci., (1887) III. Ser. Vol. 33. S. 349. „On Red and Purple Chloride, Bromide and Jodide of Silver; on Heliochromy and on the Latent Photographic Image".

   2. loc. sub 1 cit., S. 480. „Identity of the Photosalts of Silver with the Material of the Latent Photographic Image.

   3. loc. sub 1 cit., S. 489. „On Photobromide and Jodide."

4. **Eder.** Ausführliches Handbuch der Photographie, III. Teil.

5. **Günther, Siegmund.** 1. Geschichte der anorganischen Naturwissenschaften im XIX. Jahrhundert, Berlin 1902.

   2. Festschrift der Nürnb. naturhist. Gesellschaft: „Der Nürnberger Naturforscher Ernst von Bibra etc.", Nürnberg 1901.

6. **Güntz.** 1. Compt. rend. (1891), 112, S. 861. „Sur les sels du sous-oxyde d'argent."

   2. loc. sub 1 cit., S. 1212. „Sur le sous-chlorure d'argent."

   3. loc. sub 1 cit. 113 S. 72. „Action de la lumière sur le chlorure d'argent."

7. **Herschel, John.** 1. Phil. Trans. 1840, I. S. 1. „On the Chemical Action of the Rays of the Solar Spectrum on Preparations of Silver."

   2. Phil. Trans. 1842, S. 50. „On the Chem. Act. of the Rays of the Solar Spectrum on Vegetable Colours."

   3. Notizen über obige Versuche auch in: Athenaeum 1839, 621 und Bibliothèque universelle de Genève (Tome 23).

8. **Herschel, William.** 1. Phil. Trans. 1800, XIII. S. 255. „Investigations on the Power of the Prismatic Colours to Heat and Illuminate Objects etc."

   2. loc. sub 1 cit. 1800, XIV., S. 284. „Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of Sun."

3. loc. sub 1. cit. XIX. S. 437. „Experiments on the Solar and on the Terrestrial Rays etc.“

9. v. Hübl. Eders Jahrbuch der Photographie 1903, S. 128. „Untersuchungen über die Sensibilisierung durch Farbstoffe.“

10. Krone. Originalabhandlung, Dresden 1893. „Über das Problem, in natürlichen Farben zu photographieren.“

11. Lottermoser. Sammlung Ahrends Bd. **XI.** „Über anorganische Kolloide.“

12. Luther. Zeitschr. phys. Chem. (1899), 30., S. 625. „Studien über umkehrbare photochemische Prozesse.“

13. Nièpce de St. Victor. 1. Compt. rend. (1850), 31. „Sur un nouveau procédé pour obtenir des images photographiques sur plaque d'argent.“

2. loc. sub 1 cit. (1851), 32, S. 834 sowie Ann. chim. phys. 1851, 32. „Sur une relation existant entre la couleur de certaines flammes colorées et les images héliographiques colorées par la lumière.“

3. loc. sub 1 cit. (1852), 34 u. 35. „Mémoires sur héliochromie“ und andere Abhandlungen.

14. Poitevin. 1. Compt. rend., (1865). 61. S. 111.

2. loc. sub. 1 cit. 1867.

15. Ritter. Gilb. Ann. Phys. 1801, **II.** Stück. S. 525. „Über unsichtbare Strahlen aufserhalb des Violett.“

16. Seebeck. Goethes Farbenlehre, Bd. **II.** S. 716. (Cotta'sche Ausg. von 1820.)

17. Simpson. Phot. Mitt. **3.**, S. 24.

18. Staats. Ber. d. d. chem. Ges. 20 (1887) 2, S. 2322 u. 21 (1888) 2, S. 2199. „Zur Kenntnis der photochromatischen Eigenschaften des Chlorsilbers.“

19. Vogel, H. W. 1. Ber. d. d. chem. Ges. 1873, S. 1305, sowie Phot. Mitt. 9, S. 112, S. 133.

2. Phot. Mitt. 36, S. 734.

20. Wiener. Wied. Ann. (1895), 55, S. 225. „Farbenphotographie durch Körperfarben und mechanische Farbenanpassung in der Natur.“

21. Woehler. Lieb. Ann. 1860, 114. S. 119. „Neue Silberoxydulsalze.“

22. Zenker. Lehrbuch der Photochromie 1868. Neuherausgegeben von B. Schwalbe, Braunschw. 1900.

Zur Einleitung.

Eine kolloidale Silberlösung hat die Eigenschaft, dafs sie, wenn man ihr verschiedene Mengen von Chlor oder Brom, gelöst in Wasser, zuführt, sich mit denselben verbindet, wobei charakteristisch gefärbte Verbindungen entstehen. Diese Verbindungen, welche ebenfalls kolloidalen Charakter tragen, sind als eine feste Lösung von farbigem Halbchlor- oder -bromsilber in normalem weifsem Chlor- oder Bromsilber zu betrachten; für sie hat Carey Lea die Namen »Photochloride« resp. »Photobromide« vorgeschlagen. Bei geringem Halogenzusatz sind die entstandenen Verbindungen tief dunkelbraun bis schwarz, bei zunehmenden Mengen Chlor resp. Brom geht die Farbe in lichtere Töne über, um sich schliefslich durch Rosaweifs resp. Lilaweifs in reines Weifs zu verwandeln. Die Photochloride sowie die Photobromide sind farbenempfindlich, d. h. sie nehmen unter der Einwirkung verschiedenfarbiger Lichtstrahlen deren Farbe an und behalten sie auch, nachdem die Einwirkung aufgehört hat. Die Farben sind ohne Entwicklung und Fixierung sichtbar; dem Tageslicht anhaltend ausgesetzt, verschwinden sie, indem sich die Grundschicht dunkelviolett färbt, immerhin aber besitzen sie eine bedeutend gröfsere Beständigkeit als die von Becquerel und Poitevin hergestellten Photochromien.

I. Zur Geschichte des farbenempfindlichen Chlorsilbers.

Im Jahre 1868 gab Wilhelm Zenker[1]) ein Buch heraus, welches den Titel »Lehrbuch der Photochromie« trug und in

---

[1]) Neu herausgegeben von B. Schwalbe, Braunschweig 1900. Alle Angaben beziehen sich auf diese Ausgabe.

welchem der Verfasser eine übersichtliche Zusammenstellung alles dessen gegeben hat, was bis dahin auf dem Gebiete der Photochromie geschaffen worden war. Besonders eingehend hat sich Zenker mit den Versuchen Becquerels und Poitevins befafst, die er gröfstenteils selbst nachgeprüft hat. Von den Versuchen dieser Männer haben besonders die des ersteren grofses Interesse für uns, da sie mit den in dieser Abhandlung beschriebenen viele Berührungspunkte haben. Ich halte es deshalb für geboten, die Ausführungen Becquerels in gröfserer Ausführlichkeit zu besprechen und auch der anderen Männer zu gedenken, die auf diesem Gebiete tätig waren.

Seebeck. Unsere Kenntnis von Versuchen, das Sonnenspektrum in seinen reichen Farben auf Chlorsilber festzuhalten, reicht bis zu Beginn des XIX. Jahrhunderts zurück, und es ist interessant, zu erfahren, dafs es ein Deutscher war, der die ersten Versuche anstellte. Seebeck[1]), damals Professor in Jena, veröffentlichte im Jahre 1810 einige Mitteilungen über die Experimente, welche er mit feuchtem Chlorsilber, das auf Papier gestrichen war, angestellt hatte. Nach etwa 15 Minuten langer Einwirkung der Strahlen eines Sonnenspektrums fand er das Chlorsilber folgendermafsen verändert: »Im Violett war es rötlichbraun (bald mehr violett, bald mehr blau) geworden und auch noch über die vorher bezeichnete Grenze des Violett erstreckte sich diese Färbung . . . Im Blauen war das Hornsilber rein blau geworden und diese Farbe erstreckte sich, abnehmend und heller werdend, bis ins Grüne, im Gelben fand ich das Hornsilber mehrenteils unverändert, bisweilen kam es mir etwas gelber vor als vorher; im Rot dagegen und mehrenteils noch über das Rot hinaus hatte es meist eine rosenrote oder Hortensienfarbe angenommen. Bei einigen Prismen fiel diese Rötung ganz aufserhalb des Rot des Spektrums, es waren dies solche, bei welchen auch die gröfste Erwärmung aufserhalb des Rot statthatte.«

Von diesen Schilderungen ist besonders die letzte eine höchst interessante. War es doch hier zum ersten Male gelungen, die Wärmestrahlen, die schon Scheele[2]) bekannt waren und die William Herschel[3]) in drei interessanten Abhandlungen ausführ-

[1]) Abgedruckt in Goethes Farbenlehre, Bd. II, S. 716 (Cottasche Ausgabe von 1820).

[2]) Scheele, sämtliche Werke, Teil I, S. 144, S. 124.

[3]) Phil. Trans. 1800, XIII., S. 255; XIV., S. 284; XIX., S. 437 (näheres siehe: Literaturangaben S. 3).

lich beschrieben hat, in der ihnen eigentümlichen Farbe zum Abdruck zu bringen. Aber auch nach der entgegengesetzten Seite, dem Ultravioletten zu, beobachtete Seebeck die Einwirkung von Strahlen. Es waren dies die Strahlen, welche Ritter[1]) im Jahre 1801 genauer untersucht hatte. Seebeck[2]) schreibt darüber: »Das prismatische Farbenbild hat jenseits des Violett und jenseits des Rot noch einen mehr oder minder farblosen Schein«; in diesem verändert sich das Hornsilber folgendermafsen: »Über dem oben beschriebenen braunen Streifen, der im Violett und hart darüber entstanden war, hatte sich das Hornsilber mehrere Zoll hinauf, allmählich heller werdend, bläulichgrau gefärbt, jenseits des roten Streifens aber, der soeben beschrieben wurde, war es noch eine beträchtliche Strecke hinab schwachrötlich geworden.« Seebeck hat dann weiter sein Chlorsilber einer Vorbelichtung unterzogen, bis es grau geworden war: auf diesem Untergrunde entstanden die Farben, besonders Rot und Gelb, schöner und heller. Ferner hat Seebeck eine Vorbelichtung unter farbigen Gläsern vorgenommen und gefunden, »dafs das salzsaure Silber unter violetten, blauen und blaugrünen Gläsern wie am Sonnen- und Tageslichte grau wurde . . .; unter gelben und gelbgrünen Gläsern veränderte sich das Chlorsilber nur wenig . . . Hornsilber, welcher so tief wie möglich geschwärzt war, wurde unter dem gelbroten Glase im Sonnenlicht bald heller; nach 6 Stunden war seine Farbe schmutziggelb oder rötlich«.

John Herschel. Dreifsig Jahre später, im Jahre 1840, betrat ein anderer Forscher die von Seebeck vorgezeichneten Pfade: Es war John Herschel[3]), der Sohn William Herschels; derselbe bestätigte die Angaben Seebecks und seine Beobachtungen gewinnen dadurch an Interesse, weil kurz vorher erst Daguerre mit seiner epochalen Erfindung an die Öffentlichkeit getreten war. Herschels Methode zur Herstellung von Chlorsilber auf fester Grundlage lehnt sich an das von Fox Talbot vorgeschlagene Verfahren, Kopien anzufertigen, an, d. h.: er badet Papierfolien abwechselnd in Lösungen von Höllenstein und Salmiak. Als bemerkenswert für die von Herschel reproduzierten Farben sei erwähnt, dafs dieselben, statt zu verschwinden, im Dunkeln immer deutlicher und bestimmter wurden.

---

[1]) Gilberts Ann. Phys. 1801, II. Stück, S. 525.

[2]) Zenker S. 37.

[3]) Phil. Trans. 1840, 1. Teil, S. 1; 1842, 1. Teil, S. 50.

Wichtig für uns ist ferner die Mitteilung, dafs auch Bromsilber Farbenreproduktionen liefert, allerdings viel unklarer als das Chlorsilber.

Edm. Becquerel. So war der Boden wohl vorbereitet, als Edmond Becquerel[1]) seine Beobachtungen begann. Dieselben wurden mit grofser Sorgfalt ausgeführt und sind nach Zenker als die Grundlagen der Photochromie des Chlorsilbers zu betrachten. Becquerel erkannte zuerst, dafs die Spuren von Silbernitrat, die trotz langen Waschens zurückblieben, schädlich für die Reinheit der Farben seien. Er legte daher bei seiner Chlorsilberdarstellung das Hauptgewicht auf die Abwesenheit des salpetersauren Silbers.

Die von ihm benützte Chlorsilberschicht war mittels Gummi auf ihrer Unterlage befestigt worden; seine Erfahrungen mit dieser Schicht legte Becquerel[2]) in folgenden Worten nieder:

»Fängt man auf einer mit weifsem, gut ausgewaschenem Chlorsilber bedeckten Fläche ein sehr reines und stark konzentriertes Spektrum auf, so beginnt die Einwirkung sogleich jenseits des Violett, zwischen den Linien H und M, und breitet sich von dort langsam aus, einerseits nach dem Blau, andererseits weit jenseits des Violett.«

»War aber die Chlorsilberschicht zuerst von zerstreutem Licht bestrahlt und etwas violett gefärbt worden, so dunkelt sie nicht nur schnell, sondern sie nimmt auch im Blau des Prismas jenseits des Violett eine sehr deutliche blaue Färbung an, entfärbt sich etwas gegen das Gelb und wird Rosa im Rot des Spektrums.«

Ich komme nun auf die Versuche zu sprechen, welche den eigentlichen Kern der Arbeiten Becquerels bilden.

Eine Silberplatte wurde einige Zentimeter oberhalb einer Lösung von Chlor in Wasser angebracht und einige Minuten in dieser Stellung belassen: sofort überzog sich die Platte mit einer weifslichen bis rötlichen Schicht von Chlorsilber[3]). Das darauf projizierte Bild druckte sich rasch und deutlich ab, nahm aber mit zunehmender Belichtung an Klarheit ab und erhielt schliefslich einen metallischen

---

[1]) Ann. Chim. Phys. III. Sér., 1848, 22. S. 451; 1849, 25. S. 447; 1854, 42. S. 81.

[2]) Ann. Chim. Phys. 1848, III. 22. S. 452; Zenker S. 42.

[3]) ibid. S. 453; Zenker S. 43.

Glanz. Die Eindrücke wechselten sehr stark, waren aber in den ersten Augenblicken den entsprechenden Farben des Spektrums am ähnlichsten.

»Merkwürdiger Weise beginnt die Wirkung beim Orange nahe der Stelle des Maximums der Helligkeit und das Bild färbt sich wie das Spektrum. Die vom Rot des Spektrums getroffene Stelle der Platte ist rötlich und geht im äufsersten Rot und selbst jenseits der Linie A ins Purpurrote über. Orange ist ziemlich deutlich und bei der Linie D geht das Bild, nachdem es eine schwachgelbe Färbung angenommen hatte, in Grün über; das Grün ist sehr deutlich bis etwa zur Linie F, wo das photographische Bild anfängt, blau zu werden. Diese Farbe geht bei G in Violet über und die violette Farbe setzt sich auch noch, nach und nach schwächer werdend, weit jenseits H fort. Das Sonnenspektrum hat sich also mit entsprechenden Farben auf der Platte abgedruckt«. Noch bessere Resultate erzielte Becquerel, wenn eine Platte unter rotem Glase vorbelichtet war; dann stellten sich Gelb, Grün und Blau schön und klar dar.

Ein anderes Verfahren, das dieser Forscher zur Herstellung von Chorsilberplatten anwandte, ist das folgende[1]): Man badet eine Platte von Silber oder versilbertem Kupfer in einer Lösung von Kupferchorid, worauf dieselbe sofort eine violettweissliche Färbung annimmt, von der Becquerel behauptet, dafs sie am Lichte schnell in reines Weifs übergeht und eine gute Photochromie gibt.

Auf die Frage, aus was die auf den Silberplatten niedergeschlagene Schicht bestehe, antwortet Becquerel[2]): »Meiner Meinung nach ist die an der Oberfläche gebildete Substanz eine besondere Silberverbindung, vielleicht violettes Silberchlorür. Was mich in dieser Anschauung bestärkt, ist der Umstand, dafs eine so präparierte Platte, eine oder zwei Stunden in Ammoniakgas gestellt, eine weifsliche Farbe annimmt und in der Folge im Spektrum wie das weifse Chorsilber nur jenseits des Violett affiziert wird. Bei diesem Versuche würde also dieselbe Umwandlung stattfinden, wie wenn man das Chlorür mit Ammoniak behandelt;

---

[1]) ibid. S. 455; Zenker S. 43.
[2]) ibid. S. 457; Zenker S. 45.

die Verbindung wird durch das Alkali zerlegt in Chlorsilber, welches sich auflöst, und metallisches Silber, welches zurückbleibt. ($Ag_2Cl = AgCl + Ag$.)«

Um eine möglichst gleichförmige Schicht auf seinen Silberplatten zu erzielen, nahm Becquerel den elektrischen Strom zu Hilfe[1]). Er verfuhr dabei so, dafs er die Silberplatte als positiven Pol in eine wässrige Salzsäurelösung brachte; in der Entfernung von zwei Zentimetern führte er einen Platindraht als negativen Pol hin und her; durch diese Bewegung bewirkte er, dafs die Schicht eine gröfsere Gleichförmigkeit erhielt. Das am positiven Pol entwickelte Chlor griff die mit dem Pole verbundene Silberplatte sofort in statu nascendi an, einen dünnen Überzug von Chlorsilber bildend.

Nicht absolut klar ist, was diese Schicht für eine Farbe hatte. Becquerel[2]) berichtet: »dafs sie mit einem zarten, weifslichen Staube bedeckt war, der einen zarten Schleier bildete«. Durch Polieren wurde die Oberfläche glänzend und erhielt eine ziemlich dunkle Holzfarbe, die die Farben mit Lebhaftigkeit wiedergab. Dann heifst es weiter, nachdem noch genaue Anhaltspunkte für die Stromdichte, für die Erkenntnis der Dicke der Chorsilberschicht etc. gegeben sind, wie folgt[3]): »Läfst man den elektrischen Strom noch länger einwirken, so wird die Platte schwarz wegen der zu grofsen Dicke der Silberchloridschicht und gibt dann keine so guten Bilder mehr. Je dünner dagegen die Schicht, desto empfindlicher ist sie, desto weniger schön sind aber auch die Farbenabstufungen. Die so hergestellten Platten halten sich bei Abschlufs von Licht, so lange es erforderlich ist, und nehmen stets gleich gut die Einwirkung des Lichtes an.«

Eine eigentümliche Verstärkung der Fähigkeit, die Farben anzunehmen, erteilte Becquerel seinen Platten durch einfaches Erhitzen auf ca. 80°[4]). Dabei nahm die Schicht eine rosenrote Farbe an. Merkwürdiger Weise wurden auch die so behandelten Platten am weifsen Lichte weifs, ein Vorgang, dem wir schon bei den mit Kupferchlorid hergestellten Platten (S. 9) begegnet sind, der aber mit den bei den Photochloriden gemachten Erfahrungen

---

[1]) Ann. chim. phys., 1849, 25, S. 448; Zenker S. 46.
[2]) ibid. S. 451; Zenker S. 48.
[3]) ibid. S. 452; Zenker S. 50.
[4]) ibid. S. 455; Zenker S. 52.

direkt in Widerspruch steht. Auch lieferten diese erhitzten Platten positive Eindrücke. Ein allzustarkes Erhitzen erwies sich als schädlich: Die Farben erschienen in einem gelblichen Weifs auf dunklem Grund.

Nièpce de St. Victor. Wir verlassen nunmehr die Arbeiten Becquerels und wenden uns den Versuchen zu, die Nièpce de St. Victor[1]), der Neffe des Erfinders der Photographie, Nicéphore Nièpces, angestellt hat, um die Farbenempfindlichkeit des Chlorsilbers zu untersuchen. Die Beobachtungen Nièpces sind sehr interessant, haben für uns aber geringere Bedeutung. Dagegen ist es von Wichtigkeit, zu berichten, dafs St. Victor der erste war, der die Bedeutung der optischen Sensibilisierung für bestimmte Strahlen erkannte[2]).

Ich halte mich hier an die Worte Zenkers, mit denen er der Beobachtungen St. Victors in seinem Buche gedenkt: »Nièpce de St. Victor geht von einer merkwürdigen Theorie aus, dafs nämlich diejenigen Chlormetalle, welche einer Spiritusflamme eine Färbung erteilen, auch im Stande sein sollen, die Chlorsilberschicht zur Annahme derselben Farbe geeignet zu machen.«

Nach Nièpces Erklärung steht die Tatsache mit der Theorie im Einklang; er erhält glänzende Farben, doch meint Zenker: »Wie die Sache liegt, kann unbeschadet der Richtigkeit der Tatsache die Theorie nicht als bewiesen gelten,« wie sie auch in allen späteren Arbeiten nicht wieder auftaucht.

Noch eines möchte ich, nachdem ich die Wiedergabe schwarzer Strahlen durch St. Victor erwähnt, aus Zenkers Angaben wortwörtlich übernehmen: »Merkwürdiger Weise mufs man, um Farben zu gewinnen, durchaus auf metallischem Silber arbeiten; denn das salpetersaure Silber, das Chlorsilber, das Cyansilber, das Schwefelsilber[3]), auf Papier ausgebreitet und mit Stärke überzogen, geben nur schwarz und weifs (vgl. Seebeck, Herschel, Becquerel). Vielleicht, dafs man einige Resultate erhielte, wenn man gepulvertes Silber den angeführten Substanzen beimischte . . . »Die Richtig-

---

[1]) Die einzelnen Veröffentlichungen im Literaturverzeichnis S. 4.

[2]) Compt. rend. 1851, 32, S. 834, sowie Ann. Chim. Phys. 1851. 32; bei Zenker S. 66.

[3]) Siehe auch Lüppo-Cramer, Phot. Jahrb. 17 (1903) S. 36.

keit dieses Gedankens konnte ich durchaus bestätigen (s. S. 26 ff.). Durch Beimischung von kolloidalem Silber zu einer Milch von Chlorsilber erhielt ich jene charakteristisch gefärbten Photochloride, welche als farbenempfindlich bekannt waren. Einer andern Bemerkung Niepces[1]) mufs ich dagegen, gestützt auf meine Erfahrungen, direkt widersprechen; es ist die Behauptung: »Das Bromsilber ist nicht farbenempfindlich . . . . Einzig und allein kommt für die Wiedergabe der Farben das Chlor in Betracht.« Schon Herschel hat (S. 7) nachgewiesen, dafs das Bromsilber farbenempfindlich ist, wenn es die Farben auch nicht so rein zur Darstellung bringt.

Es erübrigt noch, einer Beobachtung Niepces zu gedenken, die darauf hinausgeht, dafs das farbige Bild oft dunkel, nur gewissermafsen »latent« auftritt[1]). »Der Beweis ist der folgende: Nimmt man einen Ballen Baumwolle, angefeuchtet mit Ammoniak . . . . , und reibt sacht auf der Platte, so sieht man nach und nach das Bild mit allen seinen Farben erscheinen. Man mufste zuerst die obere Schicht des Chlorsilbers fortnehmen, um auf eine tiefere Schicht zu kommen, auf diejenige nämlich, welche unmittelbar der Silberplatte anhaftet und auf welcher das Bild entstanden ist.« Diese Tatsache steht zu den auf den Photochloridplatten erzeugten Bildern in direktem Gegensatz. Die letzteren sind durch die ganze dicke Schicht hindurchgedrungen und auf der Rückseite ebensogut sichtbar wie auf der Vorderseite. Es liegt nahe, anzunehmen, dafs wir es hier mit zwei verschiedenen Arten von Farben zu tun haben. In der Besprechung der für das Zustandekommen der Farben aufgestellten Theorien werden wir auf die hier angeführte Bemerkung zurückkommen.

Poitevin. Nach diesen Veröffentlichungen Niepces de St. Victor betrat ein neuer Forscher den Plan: Im Jahre 1865 legte Poitevin[2]) der Académie française seine Beobachtungen vor. Poitevin ging darauf aus, die Entdeckungen Becquerels für farbige Kopien auf Papier statt auf Metall zu verwerten: »Ich versuchte«, so schrieb er, »ob die Einwirkung des Lichtes auf das violette Silberchlorür nicht leichter und vollkommener stattfände, wenn man verschiedene Substanzen damit in Berührung brächte, die auch ihrerseits durch das Licht veränderlich sind«. Man sieht, dafs

[1]) S. auch S. 50.

[2]) Compt. rend. 1865, 61, S. 1111 u. a.; Zenker S. 84.

diese Überlegungen der Grundstein zu den verschiedenen Ausbleichverfahren sind, mit welchen man heutzutage das Problem der farbigen Photographie zu lösen sucht. Diese Erweiterung der von Becquerel angegebenen Bereitungsart ist es jedoch nicht, die mich veranlafst, der Arbeiten Poitevins ausführlich zu gedenken; es ist vielmehr die neue Art, wie er sich sein Silberchlorür herstellt.

Nachdem durch abwechselndes Baden eines Papierblattes in Höllenstein- und Kochsalzlösungen ein Überzug von Chlorsilber auf demselben geschaffen ist, wobei man auf möglichst vollständige Entfernung alles Silbernitrats zu achten hat, beginnt die »Tonung«. Diese besteht darin, dafs man das mit der Schicht versehene Papierblatt in eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure bringt, wodurch erstens noch vorhandenes Silbernitrat in Chlorsilber verwandelt wird und zweitens das weifse Chlorsilber durch gleichzeitige Einwirkung des Reduktionsmittels und des Lichts sehr rasch in Silberchlorür übergeht. Dann wird die Schicht sensibilisiert, indem man sie in einer Lösung von Kaliumbichromat nnd Kupfersulfat badet. Poitevin hat sein System zu grofser Vollkommenheit gebracht und Zenker hat es verbessert. Jedoch ist all' das, was davon für diese Abhandlung von Wichtigkeit ist, in obigem mitgeteilt.

Simpson. Nun ruhte die Arbeit der Forscher nicht lange: bald veröffentlichte der Engländer Simpson[1]) ein neues Verfahren, das um dessenwillen sehr interessant ist, weil es sich eng an das damals bekannte einzige Verfahren, photographische Platten herzustellen, an den Kollodionprozefs, anschliefst. Zur Erzeugung von Silberchlorür mufs man doppelt so viel salpetersaures Silber anwenden, als zur Fällung der angewandten Halogensalze nötig ist. Man löst sowohl das Silbernitrat wie das Chlorsalz in Alkohol, mischt die Silberlösung mit dem Kollodion und setzt portionsweise die Chorsalzlösung zu. Die so entstandene Emulsion, die noch überschüfsiges Silbernitrat gelöst enthält, wird dem Lichte ausgesetzt: das weifse Chlorsilber spaltet Chlor ab, das von dem überschüssigen gelösten Silbersalz aufgenommen wird. Auch hier tritt uns wieder die Behauptung entgegen, dafs violettes Silberchlorür an weifsem Lichte weifs wird.

---

[1]) mitgeteilt in einem Briefe S'.s an H. W. Vogel, abgedruckt in Phot. Mitt. Jahrgang III. (1867) S. 34.; Zenker S. 100.

Nach der Beschreibung der Methode Simpsons verlassen wir die Führung Zenkers und wenden uns der Betrachtung der neueren Forschung zu, d. h. der Forschung, welche nach dem Jahre 1868, in welchem das Lehrbuch der Photochromie erschien, einsetzte. Hier kommt in erster Linie Carey Lea in Betracht, welcher im Jahre 1887 mit seinen Beobachtungen hervortrat. Seine Arbeiten[1]) sind bei der Entstehung der vorliegenden Abhandlung von grofsem Nutzen gewesen. Von Carey Lea stammt auch wie erwähnt die Bezeichnung für die gefärbten, farbenempfindlichen Unterchloride des Silbers: er nannte sie Photochloride, und dieser Name soll auch in Zukunft von uns gebraucht werden.

Carey Lea. Carey Lea hat seine Photohaloide auf die verschiedenste Art dargestellt[2]): durch Chlorierung von metallischem Silber, durch teilweise Reduzierung von Silberoxyd in der Hitze und darauffolgende Einwirkung von Salzsäure, der eine Behandlung mit Salpetersäure folgte, durch Reduktion von Silbernitrat mit Wasserstoff, sowie durch Reduktion von löslichen Silbersalzen mit Milchzucker, Dextrin etc., in diesem wie im vorigen Falle unter nachfolgender Behandlung mit Salzsäure. Carey Lea hat noch mehr Methoden angegeben; die angeführten genügen jedoch, um zu zeigen, auf wie mannigfache Weise die Subchloride gewonnen werden können. »Von allen Haloiden[3]) ist das Chlorsalz das interessanteste, weil es in nahen Beziehungen zur Heliochromie steht. Es ist auch das beständigste der drei Photohaloide und weist vielleicht auch eine feinere Differenzierung in der Färbung auf, obwohl Bromide und Jodide auch schöne Tinten besitzen. . . . Dem gewöhnlichen Lichte ausgesetzt, verändern sich die schönen Schattierungen der Photochloride schnell nach Purpurviolett und Purpurschwarz.«

Die besten Resultate in Bezug auf die Wiedergabe des Spektrums ergab das rosenrote Chlorid[4]). War das Photochlorid unter verschiedenfarbigen Gläsern vorbelichtet worden, so entstand auch hier eine bessere Farbwirkung. Die dunkelpurpurot gefärbten Photochloride erwiesen sich als weniger farbenempfindlich als die rosenroten und

---

[1]) s. Literaturverzeichn. S. 3.
[2]) Am. Journ. Sci. 1887. III. 33, S. 352 ff.
[3]) ibid. S. 351.
[4]) ibid. S. 363.

kupferroten, welch' letztere die meiste Ähnlichkeit haben mit den Chlorsilberplatten Becquerels.

Zu den Photobromiden übergehend, entnehme ich den Berichten Carey Leas folgendes[1]): »Zuweilen ergibt sich bei der Darstellung der Photobromide unmittelbar ein schön purpurfarbenes, zuweilen ein braunes Produkt. Aber in beiden Fällen entsteht nach dem Auswaschen bei vorsichtigem Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure eine schöne Purpurfarbe . . . . . Die Zusammensetzung der Photobromide jedoch unterliegt grofsen Schwankungen . . . . Dem Spektrum ausgesetzt, dunkelt das Photobromid rascher als das Photochlorid, jedoch ist die Wiedergabe der Farben eine weniger gute.«

Was die Frage der Konstitution der Photohaloide betrifft, so ist Carey Lea der Ansicht[2]), »dafs das normale Silberchlorid sich mit einer gewissen Menge seines Subchlorids vereinigt, welches dadurch seine charakteristische Unbeständigkeit verliert und in eine Verbindung von grofser Beständigkeit übergeht.« Das so entstandene Produkt erhält seine bestimmte Färbung und sein Verhalten gegen das Licht ist ein anderes geworden.

Staats. Die Untersuchungen Carey Leas sowie die Tatsache, dafs von allen Farben nur die rote, das »Photorot«, erhalten wurde, veranlafsten Staats[3]), zu untersuchen, ob nicht auch andere Farben auf synthetischem Wege zu erlangen wären. Jedoch alle darauf hinzielenden Versuche blieben umsonst. Staats verfuhr so, dafs er eine Folie metallischen Silbers von der Dünne eines Papierblattes auf einer fünfprozentigen Eisenchloridlösung ca. fünf Sekunden schwimmen liefs[4]); er erhielt alsbald eine dünne Chlorsilberschicht von schiefergrauer Farbe, welche einen Stich ins Violette besafs. Durch Belichtung unter einem farbigen Glase nahm die Schicht in kurzer Zeit die betreffende Farbe an, worauf die Silberfolie durch verdünnte Salpetersänre weggenommen wurde, sodafs die Chlorsilberschicht allein zurückblieb und eventuell analysiert werden konnte. Beim vergleichenden Betrachten einer blauen und einer roten Schicht in der Durchsicht zeigte es sich, dafs sie vollkommen

---

[1]) ibid. S. 489.
[2]) ibid. S. 350.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2, S. 2321; 21, 2, S. 2199.
[4]) vgl. Carey Lea, a. a. O. S. 356.

gleich in der Farbe, nämlich gelblichbraun, waren. Daraus schlofs Staats, dafs die Farben durch stehende Wellen zustande kämen.

Krone. Wiener. Zu den Forschungen der neuesten Zeit, d. h. der letzten zehn Jahre übergehend, treten uns hier zunächst die Arbeiten Krones[1]) vom Jahre 1893 und Wieners[2]) vom Jahre 1895 entgegen. Die Photochromie des Chlorsilbers tritt in ein neues Stadium ein: die Wissenschaft der Physik, welche bis dahin die Bearbeitung dieses Gebietes fast ausschliefslich der Chemie überlassen hatte, nimmt sich der Sache an und führt sie weiter. Ihr Ziel ist, das Wesen der Farbenbildung zu ergründen. Auf physikalischem Gebiete bewegen sich auch die Arbeiten **Luthers**[3]), die wir im III. physikalisch-chemischen Teil eingehend kennen lernen werden. Hier sei nur bemerkt, dafs sich Luther nicht sowohl mit der Farbenempfindlichkeit des Chlorsilbers beschäftigte, dafs es ihm vielmehr darum zu tun war, auf elektrometrischem Wege die Eigenschaften des am Lichte gebildeten Silberproduktes zu bestimmen. Auf rein chemischem Wege sind ihm darin schon verschiedene vorgegangen: ich nenne von ihnen nur **Woehler**[4]), welcher in den Jahren 1857 und 1860 zwei Aufsätze über die Subverbindungen des Silbers veröffentlichte. Ihm folgte der Nürnberger Naturforscher **Ernst v. Bibra**[5]), dessen höchst interessante Arbeiten über das Subchlorid des Silbers als eine Ergänzung der Zenkerschen Ausführungen gelten dürfen, und in neuester Zeit war es vornehmlich **Güntz**[6]), welcher sich mit dem Subsalzen des Silbers beschäftigte und das Halbchlorsilber auf ganz neue Methoden synthetisch herstellte.

Eines möchte ich an dieser Stelle noch hervorheben: durch seine Arbeiten ist Wiener zu der Überzeugung gekommen, dafs die Hypothese Zenkers von der Farbenbildung, die derselbe am Schlusse seines Buches[7]) aufgestellt hat, wenn auch nicht auf alle, so doch auf die in Becquerelschen Chlorsilberschichten erzeugten Farben

---

[1]) s. Literaturverzeichnis S. 4.
[2]) Wied. Ann. Phys. 1895, 55, S. 225.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1899, 30, S. 628.
[4]) Lieb. Ann. 1857, 101; 1860, 114.
[5]) Journ. prakt. Chem. 1875, 12, S. 39.
[6]) Compt. rend. (1891), 112, S. 861, S. 1212; 113, S. 72.
[7]) S. 116.

zutrifft. Zenker hat dieselben als durch »stehende Wellen« zustande gekommen bezeichnet, eine Theorie, welche er im Jahre 1867 der Académie française vorgelegt und welche er allen gegnerischen Angriffen zum Trotz aufrecht erhalten hat. Einen Beweis für die Richtigkeit seiner Anschauung konnte Zenker bei dem damaligen Stande der Wissenschaft nicht erbringen: Durch Wiener[1]) wurde er erbracht und damit gezeigt, dafs auf die Theorie der Farbenbildung in Chlorsilberschichten durch stehende Wellen das Lob angewendet werden kann, das der Franzose Fizeau in einer Sitzung der Académie française einer anderen Arbeit[2]) Zenkers spendete: »fort ingénieuse et bien conçue«.

II. Experimenteller Teil.

A. Chemischer Teil.

1. Chlorsilber.

Um die Übersicht über die experimentellen Arbeiten zu einer möglichst günstigen zu gestalten, halte ich es für angezeigt, die Versuche nach ihrer Natur in solche rein chemischen und solche physikalisch-chemischen Inhalts zu teilen. Auch in Bezug auf die rein chemischen Arbeiten möge eine Zweiteilung stattfinden, soweit sie durch das verschiedene Verhalten der Photochloride und der Photobromide bedingt ist. Im physikalisch-chemischen Teil findet eine solche Unterteilung nicht statt, da die hier beschriebenen Versuche blofs mit dem Chlorsilber angestellt wurden.

Das kolloidale Silber, welches gewissermafsen das Ausgangsmaterial bildet, wurde nach der Methode bereitet, welche von Carey Lea[3]) ausgearbeitet worden ist, jedoch unter Beobachtung mancher Modifikationen, welche sich im Verlauf als vorteilhaft erwiesen hatten. Dabei kamen folgende Chemikalien in den beigesetzten Mengenverhältnissen zur Verwendung:

---

[1]) Wied. Ann. 1895, 55, S. 225.

[2]) Nähere Angaben über diese nicht veröffentlichte Arbeit s. die Einleitung zur Neuauflage des Lehrbuches von G. Krech, S. 5. Auch die darin enthaltene Hypothese ist von Wiener bestätigt worden.

[3]) s. Lottermoser, Anorgan. Kolloide, Samml. Ahrens, Bd. XI.

1. 20 gr $AgNO_3$ . . . . . 200 ccm H_2O (= 10%),
2. 60 » $FeSO_4$ . . . . . 200 „ „ (= 30%),
3. 100 » Na-Citrat . . . . . 250 „ „ (= 40%),
4. 5 » Na_2CO_3 . . . . . 50 „ „ (= 10%).

Diese Lösungen wurden mit einander vermischt und zwar zunächst Lösung 2 mit Lösung 3, worauf das Ganze durch Zusatz von 4 alkalisch gemacht wurde. Als dann Lösung 1 hinzukam, entstand unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine undurchsichtige Lösung von dunkelbrauner Farbe. Nach einigen Stunden Stehens setzte sich ein feinkörniger lilagefärbter Schlamm zu Boden: das kolloidale Silber, von dem die überstehende dunkle Flüssigkeit mittels eines Hebers getrennt wurde. Da jedoch auf diese Weise Verluste entstehen, so wurde in Zukunft so verfahren, dafs mittels eines Röhrchens, welches durch Zwischenschaltung einer Saugflasche mit der Luftpumpe in Verbindung stand, die Flüssigkeit abgesaugt wurde. Wenn man das Röhrchen direkt unterhalb des Flüssigkeitsspiegels hinführte, so konnten die feinen Häutchen von metallischem Silber, welche auf der Oberschicht hie und da entstanden waren, entfernt werden. Zur völligen Trennung von Flüssigkeit und Niederschlag wurde das Hydrosol auf eine Nutsche gebracht und hier blieb es, ohne Anwendung der Saugpumpe, einige Zeit sich selbst überlassen, um dann, in einer Schale mit ganz wenig Wasser angerührt, durch Zerdrücken und Zerreiben etwa gebildeter Knötchen u. s. w. zu einem möglichst homogenen Brei verarbeitet zu werden. In Zukunft konnte von diesem Prozefs Umgang genommen werden, da infolge sehr vorsichtiger Bereitung der erste dunkellila gefärbte Niederschlag schon aufserordentlich feinpulverig war. Es wurde alsdann der Niederschlag mit wenig Wasser aufgenommen und mit Alkohol gefällt. Während bei dieser Operation das erstemal absoluter Alkohol verwandt wurde, nahm ich in Zukunft nur 96-prozentigen, damit den Vorteil erreichend, dafs die Lösung freier an Elektrolyten wurde. Dies erwies sich durch die geringe Blaufärbung, welche die vom niedergeschlagenen Photochlorid abfiltrierte Flüssigkeit beim Versetzen mit Ferrocyankalium zeigte. Durch den Zusatz von Alkohol wurde das Silber als braunschwarzer Schlamm ausgefällt, auf eine Nutsche gebracht, nach zweimaligem Decken mit Alkohol mit Wasser aufgenommen und zum Liter verdünnt. Durch die Flasche, in welcher sich die kolloidale Silberlösung befand, wurde bei späteren Bereitungen während fünf Stunden ein kräftiger Luftstrom geleitet.

Dies geschah zu dem Zwecke, um den Alkohol, der sich noch in der Flüssigkeit befand, nach Möglichkeit zu entfernen. Denn es hatte sich herausgestellt, dafs der Alkohol einen gewissen Teil der zugeführten berechneten Chlormenge absorbierte und der Einwirkung auf das kolloidale Silber entzog, indem er sich zu Aldehyd oxydierte: In der Tat war nach dem Durchleiten von Luft kaum mehr ein Geruch nach Alkohol bemerkbar.

Es galt nun, den Gehalt der kolloidalen Silberlösung an wirksamen Hydrosol festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 25 ccm der Lösung in ein Becherglas abgezogen und zunächst mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die schwarzbraune Lösung färbte sich milchig weifs, entsprechend der Menge des durch die Elektrolyten ausgeschiedenen metallischen Silbers. Dabei mufste unter Erwärmen gut umgeschüttelt werden, da sich sonst grauweifse Flocken bildeten, die nur schwer in Lösung gingen. Die Flüssigkeit klärte sich in dem Mafse, als das ausgeschiedene metallische Silber gelöst wurde. Zurück blieben nur noch einige dunkel gefärbte Partikelchen, von denen abgegossen wurde. Die weitere Untersuchung geschah nach Volhards Vorschrift durch Titration mit Rhodanammonium und Eisenoxydammoniakalaun. Aus zwei Versuchen ergab sich ein Gehalt von 11,45 g Ag im Liter. Die Lösung war also etwas mehr als $^1/_{10}$ normal. Zu den folgenden Chlorierungen gelangten je 50 ccm der Silberlösung; dies entsprach einer Silbermenge von 0,573 g.

Das bei der Chlorierung zur Verwendung kommende Chlor wurde durch Einwirkung von mäfsig konzentrierter Schwefelsäure auf ein Gemisch von Braunstein und Kochsalz erhalten und in Wasser gelöst: Der Chlortiter dieser Lösung betrug 2,5 g. Den zur Verwendung kommenden 50 ccm Silberlösung = 0,573 g Ag sind 0,1883 g Cl äquivalent, wie aus folgender Proportion hervorgeht:

$$108 : 35{,}5 = 0{,}573 : x$$

$$x = 0{,}1883 \text{ g Cl.}$$

Diese 0,1883 g Cl entprechen 12/12 aequ. Ag-Menge.

In der folgenden Tabelle I sind die verschiedenen Mengen Chlor angegeben, welche mit je 50 ccm Silberlösung zusammengebracht wurden. Für die Chlorierung waren Vielfache von 1/12 angenommen worden wegen der verschiedenartigen Teilbarkeit dieser Zahl. Es stellte sich jedoch später heraus, dafs die Intervalle von 1/12 besonders von 10/12 bis 12/12 zu grofs sind:

Tabelle I.

No.	Anzahl der Zwölftel. aequ. Cl.	Angewandte Menge Cl.	Anzahl der ccm. Cl-Wasser.
	1/12	0,0157	6,3
I.	4/12	0,0628	25,2
II.	5/12	0,0785	31,5
III.	6/12	0,0942	37,8
IV.	7/12	0,1099	44,1
V.	8/12	0,1256	50,4
VI.	9/12	0,1413	56,7
VII.	10/12	0,1570	63,0
VIII.	11/12	0,1727	69,3
IX.	12/12	0,1884	75,6
X.	13/12	0,2041	81,9
XI.	14/12	0,2198	88,2

Im Anfang verfuhr ich bei der Zugabe des Chlorwassers folgendermafsen: 50 ccm Silberlösung wurden herauspipettiert und in ein Becherglas gebracht. Zu dieser Silbermenge wurde aus einer Bürette die berechnete Anzahl ccm Chlorwasser zugegeben, und zwar geschah die Zugabe beim erstenmale portionweise, später liefs ich die gesamte Chlormenge in einem Zuge zufliefsen. Beide Male stellte sich heraus, dafs die Chlorierung durchgehends eine zu schwache war, denn die mit 12/12 Chlor versetzte Silbermenge hätte weifs oder wenigstens rosenrot sein müssen. Zu den Chlorierungen I—IX traten deshalb die Chlorierungen X und XI, welche Chlormengen im Verhältnis 13/12 und 14/12 gleichkamen. Die anfänglich zu geringe Dosierung dürfte darauf zurückzuführen sein, dafs nächst dem Alkohol die in der Lösung noch enthaltenen Elektrolyten einen Teil des zugeführten Chlors verschluckten; dabei dürfte wohl hauptsächlich das Eisenoxydul mitgewirkt haben, das sich in Eisenoxyd verwandelte, eine Annahme, die dadurch ihre Bestätigung findet, dafs bei der Chlorierung der später dargestellten, an Elektolyten ärmeren[1]) Silberlösungen diese Reaktion eine vollständigere, den Berechnungen besser entsprechende war.

All diese Fehlerquellen dürften jedoch als gering anzusehen sein gegenüber den grofsen Verlusten, welche beim Füllen der Bürette

[1]) Durch Behandlung mit nur 96-prozentigem Alkohol (S. 19).

mit Chlorwasser aus einer Flasche sowie beim Einfliefsen des Chlorwassers in die in einem Becherglase befindliche Silberlösung entstanden. Jedoch gelangt es, durch Zusammenstellung des in Fig. 1 abgebildeten Apparates die Fehler, welche durch Verflüchtigen des Chlors entstehen, auf ein Minimum zu reduzieren. Der Apparat besteht aus einer hochgestellten braunen Flasche A, welche das Chlor- resp. das Bromwasser aufzunehmen hat. Durch den Gummistopfen B, der den Hals der Flasche verschliefst, gehen zwei dünne Glasröhren: die eine, C, nur bis an die Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels reichend, steht mit der äufsern Luft in Verbindung und kann durch einen Hahn D abgeschlossen werden. Die zweite Röhre, heberartig eingerichtet, reicht mit ihrem einen Schenkel E_1 bis auf den Boden der Flasche, während der andere, etwas längere Schenkel E_2 mittelst eines mit Einschnitten versehenen Stopfens F mit einer Bürette G in Verbindung steht. Ist einmal durch Einblasen von Luft durch die Röhre C die heberartige Verbindungsröhre E_1 E_2 E_3 mit Flüssigkeit gefüllt, so kann durch Öffnen und Schliefsen des bei D befindlichen Hahnes ein beliebiges Quantum Chlor- oder Bromwasser in die Bürette gebracht werden. In die heberartige Verbindungsröhre wird zweckmäfsig eine Glasfeder E_3 eingeschaltet, weil eine starre Verbindung leicht Beschädigungen ausgesetzt ist. Mit der Bürette konnte ein Erlenmeyer-Kölbchen, das die Silberlösung aufnahm, in Verbindung gebracht werden. Dieses Erlenmeyer-Kölbchen wurde später durch ein langhalsiges Titrierkölbchen ersetzt.

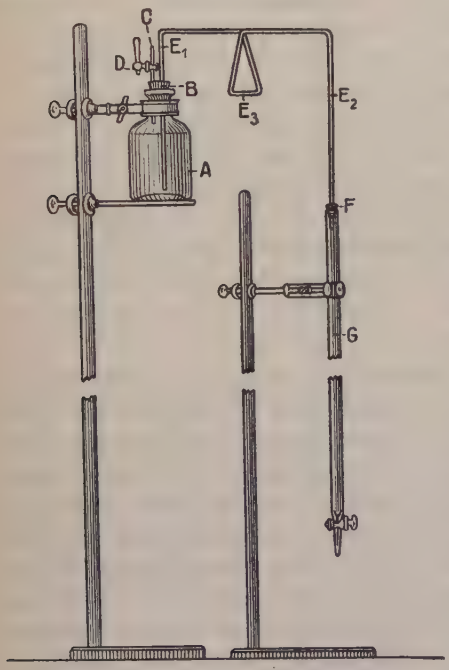


Fig. 1.

Beim Einfliefsen der Chlormenge in die Silberlösung macht sich sofort ein interessanter Farbenumschlag bemerkbar, ein Zeichen dafs die Bildung des Photochlorids momentan vor sich geht. Die ursprünglich tief dunkelbraune Farbe der Silberlösung geht immer mehr in Hellbraunviolett und schliefslich in ein mehr oder weniger dunkles Rosenrot über. Das ganz helle Rosenrot konnte ich Anfangs nie erhalten, da das kolloidale Photochlorid immer vorzeitig ausflockte. In Tabelle II sind die Farbennuancen, welche die Photochloride aufwiesen, beschrieben. Diese Farbennuancen sind keine absolut feststehenden, sondern sie wechseln, wie wir bei Besprechung der Arbeiten Carey Leas[1]) in der Einleitung gesehen haben, innerhalb gewisser Grenzen, auch wenn man auf möglichste Übereinstimmung in der Bereitung achtet. Immerhin ist es einem geübten Auge möglich, aus der Farbe einen Schlufs auf die Zusammensetzung zu ziehen. Die Farbenskala steigt von Dunkel nach Hell ziemlich gleichmäfsig an; jedoch habe ich gefunden, dafs die Reihenfolge der Tinten sowie die Schönheit derselben bei den Photobromiden eine ausgeprägtere ist.

Das Chlor wird, nachdem eine bestimmte Menge Photochlorid, wahrscheinlich das Halbchlorid Ag_2Cl, entstanden ist, nur schwer aufgenommen. Eine mit viel Chlorwasser versetzte Silberlösung behält noch lange den Geruch nach dem Halogen bei, wie auch der Farbenwechsel viel träger wird, nachdem eine bestimmte Farbe erreicht ist. Es dient dies Verhalten zu einer auffälligen Unterscheidung der Photochloride von den Photobromiden, welch letztere auch höhere Mengen Brom völlig und ziemlich rasch in sich aufnehmen. Im Anfang hatte ich dieses Verhalten der Photochloride, die letzten Reste Chlor nur langsam aufzunehmen, nicht beachtet: daher das mehrmalige Zurücklaufen der ansteigenden Reihe bei den höchsten Gliedern in den nächstfolgenden Tabellen. Später wurde dieser Fehler erkannt und die kolloidale Lösung des Photochlorids einige Stunden wohlverschlossen an einen dunklen Ort gestellt. Allerdings lief man dabei Gefahr, dafs besondens die hochprozentigen Chlorsilberprodukte vor der Zeit ausflockten. Die Ausflockung beruht auf der Anwesenheit von Ionen der Chlorwasserstoffsäure, die sich durch Umsetzung von Cl und H_2O im Chlorwasser bilden. Von dieser Eigenschaft der Salz-

---

[1]) s. S. 15.

säure wie überhaupt jedes ionisierten Körpers wurde Gebrauch gemacht, wenn es galt, die Photochloride behufs Analyse auszufällen. Zu Analysenzwecken waren ca. 20 ccm der Photochloridlösung herauspipettiert, in ein Becherglas gebracht und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure künstlich ausgeflockt worden. Als mehr oder weniger rötlichbrauner, fest am Boden haftender zäher Niederschlag wurden die Photochloride erhalten. Es verdient hervorgehoben zu werden, dafs durch den Zusatz von Salzsäure häufig ein Farbenwechsel eintrat, indem die niedrigeren, mehr dunkelbraun gefärbten Produkte eine mehr rötliche Farbe annahmen und sich in ihrem Aussehen den mehr Chlor enthaltenden Verbindungen näherten. Freiwillig ausgeflockt waren von den in Tabelle I aufgeführten Photochloriden No. No. VI—XI, während die No. No. I—V künstlich niedergeschlagen wurden. Alle Niederschläge wurden zerkleinert und abfiltriert, hierauf bei 105° getrocknet. Sie stellten alsdann mehr oder weniger rötlichbraun gefärbte Pulver dar und wurden wie folgt analysiert: 0,1—0,15 g wurden in einen ausgeglühten und austarierten Tiegel eingewogen und unter Erwärmen auf einem Asbestteller mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure bedeckt. Während die höheren Nummern, viel Chlor enthaltend, nur träge von der Säure angegriffen wurden, reagierten die mit einer niedrigeren Nummer versehenen, viel Silber im Überschufs enthaltenden Photochloride sehr lebhaft schon in der Kälte mit der Säure unter Entwicklung braunroter Dämpfe. Nach einigen Minuten der Einwirkung wurden der Salpetersäure noch einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt, wobei sich sofort weifse Häutchen von AgCl bildeten. Eine einmalige Einwirkung von Königswasser führte nur in den allerseltensten Fällen zum Ziele: deshalb wurde die Behandlung mit Königswasser so lange fortgesetzt, bis sich nur noch rein weifses Chlorsilber zeigte. Alsdann wurde zur Trockne eingedampft und bis zum Schmelzpunkt erhitzt, worauf der Tiegel wiederum zur Wägung kam. In der auf folgender Seite sich findenden Tabelle sind die Resultate der Analyse angegeben; der Vollständigkeit halber seien auch die angewandten Substanzmengen sowie die jeweilige Gewichtszunahme aufgeführt.

Die angegebene Analysierungsmethode ist eine höchst umständliche, dabei nicht absolut genaue. Als ich zur Analyse der Photobromide schritt, war dieses Verfahren überhaupt nicht durchführbar. Jedoch gelang es mir, drei verläfsige Methoden, von

welchen besonders die letzte den Vorzug grofser Genauigkeit mit dem grofser Einfachkeit und Sicherheit verbindet, auszuarbeiten. Von ihnen soll am Schlufs der den Photochloriden gewidmeten Betrachtungen (auf S. 33) die Rede sein.

Tabelle II.

Resultate der Analysen No. I—XI.

No.	Angewandte Substanz	Gewichtszunahme	Mol. Proz. Cl.
I.	0,1717	0,0279	43,5
II.	0,1782	0,0242	52,6
III.	0,2138	0,0264	55,5
IV.	0,1648	0,0156	65,1
V.	0,1897	0,0155	68,9
VI.	0,1468	0,0134	66,0
VII.	0,1858	0,0174	65,4
VIII.	0,1971	0,0128	75,2
IX.	0,2008	0,0144	72,9
X.	0,1947	0,0062	87,3
XI.	0,1878	0,0069	85,6

Nachdem so das Verhältnis des zugesetzten Chlors zum gebildeten Chlorsilberprodukt festgestellt worden war, konnte ich an meine eigentliche Aufgabe, die Herstellung von photographischen Photochloridplatten und deren Exposition unter Sonnen- oder Bogenlampenspektrum, herantreten. Die zu diesem Zwecke neu hergestellte kolloidale Silberlösung enthielt 12,8 g Ag im Liter. Das zur Verwendung kommende, ebenfalls frisch bereitete Chlorwasser war 0,25-prozentig. Auch diesmal zog ich jeweilig 50 ccm Silberlösung ab, die 0,64 g Ag enthielten. Dieser Silbermenge waren 0,2104 g Cl äquivalent; die Menge Chlorwasser, darin diese 0,2104 g Cl enthalten waren, betrug 83 ccm (12/12).

In der Tabelle No. III finden sich Angaben über die Chlorwassermengen, welche mit je 50 ccm Silbermenge zusammengebracht wurden.

Ich verfuhr dabei so, dafs ich immer 200 ccm Flüssigkeit erhielt, von denen dann 20 ccm für Analysenzwecke zum Abzug kamen. Auch hier ist die prozentuale Zunahme keine gleichmäfsige und zwar dürften die Abweichungen auf die früher angeführten Gründe zurückzuführen sein. Bei XVII konnte infolge verunglückter

Analyse keine Angabe der Zusammensetzung gemacht werden. Nach dem Aussehen der Platte dürfte jedoch der No. XVII dieselbe Zusammensetzung zukommen wie den No. XVI und XVIII.

Tabelle III.

Übersicht über die Chlorierungen XII—XX, über deren Analysenresultate, sowie über das Aussehen der verdünnten Photochloridlösungen in der Durchsicht.

No.	Angabe		Resultate der Analyse.			Farbe d. Photochloridlösungen in der Durchsicht.
	der Zwölftel Aequ. Cl.	der verbrauchten ccm Cl-Wasser	angew. Subst.	Gewichtszunahme	Mol. Proz. Cl.	
XII.	4/12	28	0,0596	0,0711	34,4	absyntfarbig
XIII.	8/12	55	0,0688	0,0078	58,9	gelb
XIV.	9/12	63	0,1030	0,0073	75,1	purpurrot
XV.	10/12	70	0,0635	0,0052	69,4	gelbrot
XVI.	11/12	77	0,0743	0,0043	77,8	purpurbraun
XVII.	12/12	83	—	—	77,5?	„
XVIII.	13/12	90	0,0709	0,0042	77,1	„
XIX.	14/12	100	0,0715	0,0030	84,0	rosenrot
XX.	15/12	108	0,0675	0,0022	87,2	purpurrot blaustichig (z.T. ausgeflockt)

Nach Abzug der 20 ccm Analysenflüssigkeit wurden die restierenden 180 ccm Photochloridlösung mit 10 g geschmolzener Gelatine[1]) versetzt, welche man vorher einige Stunden in Wasser hatte quellen lassen und welche dann auf dem Wasserbad geschmolzen worden war; hiebei wurde so rasch wie möglich verfahren, um ein Ausflocken des Photochlorids hintanzuhalten. Die gewonnenen Gelatineemulsionen hatten eine mehr oder weniger braun- bis blauviolette Farbe. Noch warm wurden sie im Dunkelraum — die bisherigen Arbeiten konnten in taghell beleuchteten Räumlichkeiten ausgeführt werden, wenn man rasch arbeitete — auf horizontalliegenden Glasplatten von der Grösse 18×24 ausgegossen. Die Nivellierung dieser Glasplatten war in der Weise vorgenommen worden, dafs dieselben auf drei kleinen Kegeln von Glaserkitt ruhend mittels einer Dosenlibelle horizontal ausgerichtet wurden. Auf eine Platte wurden etwa 120 ccm Emulsion aufgetragen.

---

[1]) Winterthur, hart.

Die Emulsionen trockneten nur sehr langsam: es waren dazu im Sommer 6—7 Tage, im Winter 8—10 Tage nötig. Trocken geworden, wurden sie ans Licht gebracht und auf ihre Farbe untersucht. In Tabelle IV findet sich die Übersicht über die Beobachtungen, die ich an den Platten machte. Aus den abgezogenen 20 ccm Photochloridlösung wurde das Chlorsilberprodukt ausgefällt und in gewohnter Weise analysiert. Die Resultate habe ich schon in Tabelle III gebracht. Die Würdigung der auf den verschiedenen Platten erzeugten Spektren sei einer Besprechung im physikalisch-chemischen Teile vorbehalten. (S. 52.)

Tabelle IV.

Aussehen der Photochloridplatten XII—XX:

No.	im durchscheinenden	im auffallenden Licht	Mol. Proz. Cl.
XII.	feuergelb	olivgrün	34,4
XIII.	„	olivbraun	58,9
XIV.	purpurrot	chokoladebraun	75,1
XV.	feuerrot	„	69,4
XVI.	violett	rotbraun	77,8
XVII.	purpurblau	„	77,5?
XVIII.	»	dunkelrot	77,1
XIX.	purpurrot	rotbraun	84,0
XX.	purpurblau	blaurot	87,2

Durch die Exposition war offenbar geworden, dafs es die braunrot bis purpurrot aussehenden Platten sind, welche gute Resultate in Bezug auf die Wiedergabe der Farben des Spektrums aufzuweisen hatten. Später jedoch stellte sich heraus, dafs die rosenroten Platten am geeignetsten für die Aufnahme sind.

Auch auf anderen Wegen als durch Zusatz von Chlor zu kolloidalem Silber suchte ich die farbenempfindlichen, charakteristisch gefärbten Photochloride darzustellen. Aus einer 1/20 n-$AgNO_3$-Lösung wurde mittels 1/10 n-HCl-Lösung Chlorsilber als eine feine Milch ausgefällt und mit etwas kolloidalem Silber versetzt (etwa 5 mg koll. Ag auf 500 mg $Ag = 1\%$): es trat in wenig Minuten die charakteristische Färbung des roten Photochlorids[1]) auf. Das andere Mal wurde zum Ausfällen der Chlorsilbermilch nicht Salzsäure, sondern eine 1/10 n-Kochsalzlösung angewandt, d. h. statt

[1]) vergl. Nièpce de St. Victor, S. 11.

in saurer wurde in neutraler Lösung gefällt. Die Farbe, die hier auftrat, als die Silberlösung dazugesetzt wurde, war mehr lila- bis lavendelfarbig. In beiden Fällen vertiefte sich die Farbe bei Zusatz von mehr kolloidalem Silber und wurde mehr oder weniger purpurbraunrot, ein Beweis, dafs freies Silber neben Chlorsilber für längere Dauer nicht beständig ist, sondern sich mit ihm zu Ag_2Cl umsetzt.

Die auf Grund dieser Erfahrungen bereiteten Platten werden in der folgenden Übersicht näher beschrieben. Erwähnt sei noch, dafs die Silberlösung filtriert und von neuem titriert wurde; die neue Silberlösung war etwas schwächer: ihr Gehalt betrug 11,3 g Ag im Liter im Gegensatz zu 12,3 g von früher. Die Chlorlösung war neu bereitet worden und enthielt 6,5 g Cl im Liter, den jedesmal zu entnehmenden 50 ccm Silberlösung waren 0,1857 g Cl äquivalent, eine Menge, die in 28,6 ccm Chlorwasser enthalten war.

Tabelle V.

Übersicht über die Platten XXI—XXVI.

No. XXI. 50 ccm Silberlösung wurden mit 14,3 ccm Chlorwasser (50 Mol. Proz.) versetzt. Nachdem die Flüssigkeit mit 135 ccm Wasser auf 200 ccm gebracht worden war, und nachdem man 20 ccm behufs Analyse abgezogen hatte, wurde 10 g gequollene und geschmolzene Gelatine zugesetzt. Die Farbe der Platte war rehbraun.

XXII. Hier kamen 25 ccm Silberlösung zur Verwendung, welche mit 20 ccm Chlorwasser versetzt wurden (etwa 150 Mol. Proz.). Auch diese Mischung wurde zu 200 ccm aufgefüllt und über Mittag in einen dunklen Raum gestellt, bevor sie mit Gelatine versetzt und aufgegossen wurde.

XXIII. Bei Herstellung dieser Platte wurde ein von dem vorhergehenden grundverschiedenes Verfahren eingeschlagen: Es wurde nämlich versucht, durch Zusammenmischen von früher hergestellten, in ihrer Zusammensetzung genau bekannten Photochloridgelatinen ein neues Photochlorid von der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten. Es kamen die Photochloride XII und XIX und zwar von ersterem 50 ccm und von letzterem 23 ccm zur Anwendung. Die Emulsionen wurden durch Erwärmen verflüssigt und dann

in den angeführten Verhältnissen gemischt. Die Farbe des Photochlorids war rehbraun, die Zusammensetzung dürfte der Formel Ag_2Cl. entprechen.

No. XXIV. Diese Platte wurde dadurch erhalten, dafs No. XVIII aufs Doppelte verdünnt wurde, was durch Versetzen von 50 ccm dieser Photochloridemulsion mit 200 ccm 5-prozentiger Gelatinelösung geschah.

XXV. Hier wie bei No. XXVI gelangten die auf Seite 26 beschriebenen Prozesse zur praktischen Ausführung. Es wurden angewandt: 50 ccm 1,20 $AgNO_3$ — 50 ccm 1/10 KCl — 1 ccm koll. Ag (= 0,00113 gr. Ag) — 5 g Gelatine. Die Farbe des Photochlorids war rotviolett, ca. 2% Ag waren im Überschufs vorhanden.

XXVI. Bei gleichbleibenden Mengenverhältnissen von $AgNO_3$, KCl und Gelatine kamen nur 0,5 ccm koll. Ag (= 0,0006 gr Ag) zur Verwendung: der prozentuale Gehalt an überschüssigem Silber war = 1, die Färbung hellpurpurrot.

Von diesen Platten erwiesen sich No. XXV und XXVI als sehr farbenempfindlich. Dies bewog mich, zu versuchen, ob nicht auch durch Chlorierung von kolloidalem Silber das rosarote Photochlorid zu erhalten wäre. Lange blieben alle Versuche umsonst; immer flockte das Chlorsilberprodukt bei Zusatz von viel Chlorwasser aus. Endlich gelang es, eine Lösung von rosarotem kolloidalem Photochlorid zu erhalten, als ich eine ganz frisch hergestellte Lösung von Chlor in Wasser zu einer frischbereiteten Silberlösung zufliefsen liefs. Zwar flockte auch hier ein ganz beträchtlicher Teil aus; der gröfsere Teil jedoch konnte nach raschem Abgiefsen von dem Niederschlage mit Gelatine versetzt und vergossen werden. Eine Analyse konnte nicht stattfinden: jedoch dürfte der Chlorgehalt 98 Mol. Proz. Chlor nahe kommen. Diese Platten ergaben die besten photochromatischen Effekte und wurden deshalb zu den Untersuchungen über die Sensibilisierung mit Farbstoffen herangezogen. Sie finden im physikalisch-chemischen Teil ausführliche Besprechung. Das ganz weifse normale kolloidale Chlorsilber auf diesem Wege zu erhalten, scheint ein Ding der Unmöglichkeit; will man sich eine Emulsion desselben bereiten, wie sie im physikalisch-chemischen Teil zur Anwendung kommt, so mufs man eine sehr verdünnte Chlorsilbermilch herstellen und diese mit Gelatine versetzen, dann kann man durch Mischen mit leicht herstellbaren niederen Photochloriden jede beliebige

rosarote Färbung erhalten, nur mufs man nachher gut auswaschen. Die dunkelfarbigen Emulsionen haben eine stark färbende Kraft: 3 ccm einer etwa 9/12 Aecqu. Cl enthaltenen Emulsion genügen, um 50 ccm weifse Chlorsilberemulsion rosarot zu färben.

Tabelle VI.

Aussehen der mit den in XXI bis XXVI beschriebenen Photochloriden hergestellten Platten in der Durchsicht wie im auffallenden Lichte (Photographische Wirkung s. phys.-chem. Teil).

No.	im durchscheinenden Licht	im auffallenden Licht
XXI.	rehbraun	feuergelb
XXII.	hellpurpurrot	rosa
XXIII.	olivfarben	feuergelb
XXIV.	rosa	weifslich-rosa
XXV.	weifslich-rosa	weifslich
XXVI.	hellrosa	weifslich-rosa

Reaktionen der Photochloride.

Die nachfolgenden Reaktionen wurden gröfstenteils mit Photochloridplatten angestellt; manche Versuche erstreckten sich aber auch auf die kolloidalen Lösungen sowie auf die trockenen Substanzen der Photochloride.

Wie wir oben gesehen haben, entstehen farbige Halbchloridsilberprodukte, wenn man kolloidales Silber einer Chlorsilbermilch zusetzt. Die bei der Mischung schmutziggraue Farbe geht beim Schütteln in eine mehr oder weniger rote Färbung über.

Durch Einwirkung aller jener Reagentien, durch welche normales Chlorsilber gelöst wird, tritt bei den Photochloriden Zersetzung ein: $Ag_2Cl = AgCl + Ag$, wobei stets soviel normales Chlorsilber gebildet wird, als der Menge des vorhandenen Chlors entsprechend entstehen kann, während das überschüssige Silber als feiner schwarzer Niederschlag abgeschieden wird und oft sich nur zu leicht der Beobachtung entzieht. Auch Salpetersäure wirkt zersetzend ein, nur mit dem Unterschied, dafs hier das überschüssige Silber als $AgNO_3$ in Lösung geht, während das Chlorsilber ausgeschieden wird. Nachstehend folgt eine eingehende Besprechung der angedeuteten Reaktionen.

Behandelt man ein Photochlorid, sei es in gelöstem oder festem Zustande, mit konzentrierter Salpetersäure in der

Kälte, so wird die Farbe rosarot: dies entspricht einer Auflösung von Silber, bis nur noch wenig, ca. 1% vorhanden ist[1]). Das letzte Prozent Silber wird von kalter Säure nur sehr schwer angegriffen[2]), gerade so, wie die letzten Prozente Silber aus einer Silbergoldlegierung nicht mehr ausgeschieden werden können: Um das rosenrote Photochlorid in weifses Chlorsilber überzuführen, bedarf es einer längeren Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure in der Hitze. Verdünnte Salpetersäure wirkt auf gelöstes Photochlorid nur ausflockend, nicht zersetzend ein: Durch diese Reaktion unterscheiden sich Photochloride und Photobromide streng von einander[3]). Photochloridplatten dagegen, die das Photochlorid in sehr feiner Verteilung enthalten, werden bereits von verdünnter Säure in Rosenrot übergeführt.

Mit verdünnter Salzsäure behandelt, werden die kolloidalen Photochloride ausgeflockt, wie wir gesehen haben. Durch konzentrierte Lösung dagegen wird es zersetzt: AgCl geht als komplexes Salz in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich weifses AgCl ab.

In Jodkaliumlösung gebadet, wird das Photochlorid aus den Photochloridplatten vollständig herausgelöst, sodafs die glasklare Gelatine zurückbleibt. Es bildet sich Jodsilber, das im überschüssigen Jodkalium löslich ist, und feinverteiltes metallisches Silber.

Mit Bromkaliumlösung behandelt, geht die mehr oder weniger rote Farbe in ein schmutziges Lila über; hier bildet sich offenbar das entsprechende Photobromid, das, wie wir sehen werden, in der Tat eine lila Farbe besitzt. Chlorkalium scheint ohne Einflufs zu sein. Carey Lea bestätigt die beiden letzten Reaktionen[4]).

Ammoniak und Thiosulfat wirken auf die Photochloride wie konzentrierte Salzsäure ein: AgCl geht unter Bildung von $AgCl.3NH_3$ resp. von $AgNaS_2O_3$ leicht in Lösung, während das überschüfsige Silber als feinverteilter schwarzer metallischer Niederschlag sich absetzt. Ich untersuchte, ob diese Zersetzung und Lösung, resp. Ausscheidung quantitativ verlaufe und gründete darauf, als ich meine Vermutung bestätigt fand, ein Verfahren zur quantativen

[1]) Siehe auch Am. Journ. Sci. S. 481.
[2]) Vgl. Vogel, Phot. Mitt. 36. S. 334.
[3]) s. S. 37.
[4]) Am. Journ. Sci. S. 361.

Bestimmung des Silbers und des Chlors in den Photochloriden, ein Verfahren, auf das ich später zu sprechen kommen werde.

Cyankalium wirkt ähnlich wie Ammoniak und Thiosulfat, nur dürfte hier die Ausscheidung des Silbers nicht quantitativ sein, da Silber, zumal in so feinverteiltem Zustand, in Cyankalium merklich löslich ist.

Gegen salzsaure Oxydationsmittel wie Kaliumchlorat und Kaliumchromat, verhalten sich die Photochloride anscheinend indifferent.

Am interessantesten von allen untersuchten Reagenzien verhält sich das Quecksilberchlorid. Ich kam darauf, eine Lösung dieses Salzes probeweise anzuwenden, weil ich von der Amateurphotographie her die bleichende Wirkung desselben kannte. Auch Carey Lea[1]) und Poitevin[2]) haben die Wirkung des Quecksilberchlorids untersucht, wie ich bei einem späteren Studium der Arbeiten dieser beiden erkannte. Carey Lea bemerkt: »Quecksilberchlorid verwandelt die Photochloride wie die Photobromide allmählig in ein schmutziges Weifs.« Eine dunkelbraunviolette Platte, etwa 75 Mol. Proz. Cl enthaltend, färbte sich, mit einer Lösung dieses Salzes behandelt, immer heller, wurde dunkelrot, rosarot und ging schliefslich in Weifsgrau über, kurzum, der Vorgang war gerade so, wie wenn man Chlorwasser zu kolloidaler Silberlösung brachte. Da eine mit Quecksilberchlorid bis zur Rosafärbung behandelte Platte sich als farbenempfindlich erweist[3]), so ist damit ein Weg gegeben, vorhandene Photochloridplatten von beliebiger dunkler Färbung, die die Farben weniger gut wiedergeben, in das am meisten farbenempfindliche rosarote Photochlorid überzuführen.

Dies ist aber nicht der einzige Vorzug, den eine Behandlung mit Quecksilberchlorid mit sich bringt: auf dunklen Platten, mit schwachen, scheinbar unvollständigen Eindrücken eines Spektrums »entwickelt« die Sublimatlösung allmählich das ganze Spektrum in

---

[1]) loc. cit. S. 361.

[2]) Zenker, S. 89.

[3]) v. Bibra und Andere behaupten, dafs der Zusatz von einer Spur Quecksilberchlorür die Empfindlichkeit des Chlorsilbers für Licht vernichte. Dem kann nicht so sein, denn die obigen Platten, welche doch sehr viel Hg_2Cl enthalten, sind farben- und damit lichtempfindlich wie vorher. (S. v. Bibra, Journ. prakt. Chem. 12, S. 42).

seinen charakteristischen Farben. Nur das Gelb, welches auf dunklen Platten sehr schön zu sehen ist, verwandelt sich in ein helles Weifs; die anderen Farben dagegen gewinnen an Deutlichkeit und Schärfe. Beim Baden der Platte mufs man, besonders bei Anwendung konzentrierter Lösungen, sehr Obacht geben: die Einwirkung ist eine momentane und sehr rapide; der Prozefs mufs etwas eher unterbrochen werden, als der gewünschte Farbenton erreicht ist; dann mufs für gutes Auswässern gesorgt werden, da etwa zurückbleibende Mengen von $HgCl_2$ fortgesetzt nachwirken.

Wenn wir nach einer Erklärung für dieses Ausbleichen suchen, so müssen wir annehmen, dafs ein Teil des Halbchlorsilberproduktes durch das Sublimat zu weifsem Chlorsilber oxydiert, das Quecksilberchlorid $HgCl_2$ aber zu weifsem Quecksilberchlorür reduziert wird. Folgende Formel drückt diesen Vorgang aus: $4Ag_2Cl + 2HgCl_2 = 4AgCl + Hg_2Cl_2$. Dafs in der Tat Hg_2Cl_2 entsteht, offenbart sich daraus, dafs mit Ammoniak intensive Schwärzung eintritt unter Bildung von $N(Hg)_2Cl.\ 2NH_4Cl$. Die weifsen Salze, Silberchlorid und Quecksilberchlorür, mischen sich mit dem noch vorhandenen dunkelfarbigen Photochlorid, wodurch eine mehr oder weniger hellfarbige Mischung entsteht. Ob man hier an eine Bildung von komplexen Salzen denken darf, etwa in der Art des in der Natur vorkommenden Quecksilberhornerzes, bleibt einer eingehenden Untersuchung vorbehalten.

Was das schärfere Heraustreten anfangs wenig sichtbarer Farben beim Einwirken von Sublimat betrifft, so ist die Frage zu untersuchen, ob es sich hier nicht hauptsächlich blofs um einen optisch-physiologischen Effekt handelt. Ich glaube, dafs dies der Fall ist, und stütze meine Behauptung auf folgenden Versuch: Ich deckte eine dunkelbraunschwarz gefärbte Platte von ungefähr 75 Mol. Proz. Cl., die einige Eindrücke in Rot und Gelb zeigte, zur Hälfte dicht mit Mattlack ab, so, dafs die Teilungslinie die Streifen des Spektrums senkrecht schnitt. Dann badete ich sie in einer Sublimatlösung bis zur Rosenrotfärbung, wässerte sie nach dem Herausnehmen gut und entfernte den Lack nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther. Die Farben erwiesen sich beim Betrachten in der gebleichten Schicht wohl als heller, entsprechend der Beimischung der weifsen Salze, aber der Haupteindruck wurde dadurch hervorgebracht, dafs die Farben sich nun von einem lichten Hintergrunde abhoben. Jedenfalls ist damit der Nachweis erbracht, dafs

auch scheinbar ganz unempfindliche Platten wie die mit viel Silber farbenempfindlich sind. Auch bei an und für sich guten Platten ist es angezeigt, nach der Exponierung eine »Entwicklung« mit Quecksilberchlorid vorzunehmen, da dadurch die Überstrahlung parallysiert wird, welche in der dicken Schicht bei der langen, zur Erzielung schöner und tiefer Farben nötigen Belichtung entsteht und welche die anfangs klar abgesetzten Farben verwischt. Auch die dickste Photochloridschicht wird von einer Sublimatlösung gleichmäfsig gebleicht, jedoch mufs sie vorher in Wasser gut eingeweicht worden sein.

Ähnlich wie Quecksilberchlorid, nämlich ausbleichend, wirkt auch Chlorwasser. Badet man eine Photochloridplatte in Chlorwasser, so wird sie weifs, ohne dafs jedoch die schönen Farbübergänge auftreten, die beim Behandeln mit Quecksilberchlorid zu bemerken sind.

Des weiteren wurden Photochloridplatten mit alkalischem Pyrogallolentwickler behandelt. Im Verlauf von 10 Minuten wurde alles auf den Platten befindliche Chlorsilber und Halbchlorsilber in metallisches Silber verwandelt, wobei die Platten ein grünliches oder bräunlich-schwarzes bis schwarzes Aussehen annahmen. Als sie hierauf in verdünnte Salpetersäure gebracht wurden, kam alles ausgeschiedene Silber zur Lösung, und es hinterblieb die glasklare, durch Salpetersäure mit einem Stich ins Gelbliche gefärbte Gelatine[1]).

Quantitative Bestimmungmethoden.

Der Umstand, dafs die zuerst angewandte Bestimmungsmethode[2]) für das in den Photochloriden vorhandene Chlor eine nichts weniger als elegante und sichere war, legte den Gedanken nahe, auf eine andere, den Anforderungen besser entsprechende, zu sinnen. Folgende Methode wurde als brauchbar befunden und auch bei den in Tabelle VII angegebenen Bromierungen angewandt. Die Photochloride wurden wie bei der ersten Methode (Oxydation mit Königswasser) ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Alsdann wurde eine kleine abgewogene Menge in einem Becherglase mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt, wodurch sofort die Scheidung in Chlorsilber und

[1]) Widerspricht anscheinend einem Versuch von Emszt, Zeitschr. anorg. Chem. 28, S. 351.

[2]) s. S. 23.

schwarzes metallisches Silber eintrat; das erstere ging in Lösung, das letztere blieb fein suspendiert zurück. Die ungemein feine Verteilung des oft nur in ganz geringen Mengen, besonders bei hochchlorierten Photochloriden ausgeschiedenen Silbers dürfte jedenfalls die Ursache gewesen sein, warum manche Forscher wie Berzelius annahmen, dafs die im Lichte gebildeten dunklen Halbchlorsilberprodukte ganz in Ammoniak, Thiosulfat oder Cyankalium löslich seien. Die ammoniakalische Lösung, in welcher Silber suspendiert war, wurde mit Schwefelammonium versetzt; dadurch wurde alles Silber als Ag_2S ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde das Filter in eine Schale gebracht und mit konzentrierter Salpetersäure solange auf dem Wasserbade behandelt, bis alles Schwefelsilber oxydiert erschien. Von den Filterfasern wurde abfiltriert und die stark salpetersaure Lösung nach etwaigem Neutralisieren nach Volhards Angaben titriert.

Diese Methode hat vor der anderen unleugbar den Vorteil, dafs sie bequemer ist. Immerhin bilden das Hantieren mit Schwefelammonium, sowie die Oxydation des Schwefelsilbers mit Salpetersäure unangenehme Begleiterscheinungen. Diese fallen in dem folgenden Verfahren, das dem soeben beschriebenen in etwas ähnlich ist, weg.

Man geht hier von einer genau bekannten Silbermenge aus: In ein Titrierkölbchen von 250 ccm Inhalt werden mittelst einer Pipette genau 50 ccm koll. Silberlösung abgezogen und mit so viel Wasser versetzt, dafs die Gesamtflüssigkeitsmenge nach Zugabe des Chlor- resp. Bromwassers nicht ganz die Marke erreicht. Unter nicht allzukräftigem Umschütteln — die kolloidale Photochloridlösung flockt sonst aus — läfst man in einem Zuge die berechnete Menge Chlor- oder Bromwasser zufliefsen, füllt vorsichtig bis zur Marke auf und schüttelt gut um. Dann zieht man sofort, noch ehe die Lösung Zeit hatte, einen Teil ihres Photochloridgehaltes auszuscheiden, 50 ccm ab und bringt sie in eine Stöpselflasche. Man läfst beide Flaschen an einem dunklen Ort zugestöpselt stehen, bis man annehmen kann, dafs die Reaktion zu Ende ist, und nimmt zur selben Zeit, als man der einen Lösung die Gelatine zugibt, die Analyse der anderen vor. Diese Analyse vollzieht sich folgendermafsen:

Die 50 ccm Photochlorid-(-bromid-)lösung werden mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt: alles Chlor geht, an das Silber gebunden, als $AgCl \cdot 3\,NH_3$ in Lösung, alles überschüssige Silber

wird dagegen ausgeschieden. Nach dem Absetzen wird auf ein Filter dekantiert und der Rückstand mehrmals, zuerst mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser ausgezogen. Man kann nun drei Wege einschlagen: entweder 1) das in Ammoniak gelöste Silberchlorid mittels Salpetersäure ausfällen und nach dem Abfiltrieren für sich wägen: das ist die direkte Bestimmungsmethode; 2) kann man das ausgeschiedene Silber auf obiges Filter sammeln, dieses veraschen und wägen. Am einfachsten aber ist es 3), wenn man den Silberniederschlag in dem Gefäfs, in welchem er sich befindet, mit Salpetersäure in Silbernitrat verwandelt, die Lösung durch das oben genannte Filter gießt, um etwa darauf befindliches Silber mitzunehmen, das Filter auswäscht und dann die stark salpetersaure Silberlösung mit Ammoniakeisenoxydalaun und Rhodanammonium titriert. Während im ersten Falle das durch Salpetersäure ausgefällte Silberchlorid direkt angibt, wie viel Chlor im Photochlorid anwesend war, gestaltet sich die Berechnung nach den sub 2) und 3) angegebenen Methoden folgendermafsen:

Die in den 50 ccm der abgezogenen Photochloridlösung enthaltene Menge Silber ist bekannt, sie sei A; die mit Ammoniak ausgeschiedene Silbermenge sei B. Folglich ist die mit dem Chlor als Chlorsilber in Lösung gegangene Silbermenge gleich der Differenz $A - B = C$. Aus der Proportion:

$$108 : 35{,}5\ (80) = C : x$$

folgt direkt die Menge Chlor, resp. Brom, die in den 50 ccm Photohaloidlösung enthalten war. Sie läfst sich leicht in Prozente umrechnen. Die beiden letzteren Wege bezeichne ich als indirekte. Als Kontrolle für die Richtigkeit der Analyse empfiehlt es sich, sowohl auf direktem wie auch auf einem der indirekten Wege das Chlor zu bestimmen.

Wie ich später bei der Lektüre der Arbeiten v. Bibras[1]) fand, hat derselbe auch daran gedacht, das am Lichte geschwärzte Silberchlorid, dem er die Formel Ag_4Cl_3 zuerteilt, in obiger Weise zu analysieren. Wenigstens bemerkt er, dafs er sehr bedauere, die mit Ammoniak gebildeten Silberniederschläge nicht gewogen zu haben.

Noch einer weiteren Bestimmungsmethode möchte ich gedenken, die ich schon erwähnte und die mir vor Auffindung des vorher beschriebenen Verfahrens gute Dienste leistete. Sie bestand darin,

[1]) Journ. prakt. Chem. 1875, 12, S. 48. (Notiz in Ber. d. d. chem. Ges. 1875, S. 741).

dafs 50 ccm einer abgemessenen Photochloridlösung in heifse, konzentrierte Salpetersäure eingetragen wurden. Langsam bildete sich weifses Chlorsilber, das von dem in der Säure gelösten Silber nach reichlichem Verdünnen mit Wasser durch Filtrieren[1]) getrennt wurde. Man konnte wieder so verfahren, dafs man entweder das Chlorsilber wog oder die salpetersaure Lösung titrierte. Ebenso ergab eine Kombination beider Verfahren eine gute Kontrolle.

2. Bromsilber.

Wenn man die verschiedenen Photobromide, welche durch Versetzung einer kolloidalen Silberlösung mit verschiedenen Mengen Bromwasser entstehen, betrachtet, so fällt einem sofort die schöne Tonskala auf, welche diesen Photobromiden eigen ist, sowie, dafs die Tinten einen mehr ins bläuliche spielenden Ton besitzen, dafs sie mehr lilafarben sind, im Gegensatz zu den Photochloriden, welche keine so reiche Mannigfaltigkeit und Reinheit der Farben zeigen, dafür einen mehr rotvioletten Farbenton aufweisen. Dies macht das Studium der Photobromide interessant; es ist nur zu bedauern, dafs die mit so schönen Farbentönen ausgestatteten Verbindungen eine viel weniger gute photochromatische Wirkung besitzen.

Bei Herstellung der Photobromide wurde nach der bei den Photochloriden beschriebenen Methode verfahren. Ein auffälliger Unterschied von den Photochloriden und ein grofser Vorzug vor denselben ist die grofse kolloidale Löslichkeit der Photobromide. Man kann eine frisch hergestellte Photobromidlösung ruhig bei Seite stellen, damit sich die Umsetzung vollende, ohne befürchten zu müssen, dafs das Bromsilberprodukt ausflockt. Es ist sogar gelungen, eine permanente kolloidale Lösung von normalem Bromsilber herzustellen. Diese Lösung befindet sich schon seit 16 Wochen in einer Flasche und nur geringe Spuren festen Bromids haben sich als eigelber Niederschlag am Boden abgesetzt. Das Charakteristische an dieser kolloidalen Lösung ist, dafs sie eine rein weifse Farbe besitzt. Schon Stas[2]) hat gezeigt, dafs Bromsilber eine weifse Farbe

---

[1]) Zuerst glaubte ich vom Filtrieren Abstand nehmen zu können: da ich jedoch fand, dafs das vorhandene Chlorsilber mit dem Rhodanammonium leicht eine Umsetzung eingeht, so mufste diese Operation eingeschaltet werden.

[2]) Ann. Chim. Phys. (5) 3, S. 289.

aufweist, wenn es in verdünntem Zustand gefällt und wenn ein Überschufs von Bromsalz vermieden wird. Das ausgeflockte Bromsilber dagegen zeigt, wie angegeben, eine weifslichgelbe bis eigelbe Farbe.

Noch gilt es, auf die im Anfang dieses Abschnittes besprochenen charakteristischen Färbungen der Photobromide einen Blick zu werfen. Wie schon erwähnt, ist die Tonskala sowie die Schönheit der einzelnen Töne eine hervorragendere als beim Chlorsilber. Mit wachsendem Bromgehalt gehen die Tinten vom stumpfen Dunkelbraunviolett der viel Silber enthaltenden Photobromide (bis zum Halbbromid) in ein mehr oder weniger ausgesprochenes Dunkellila, bei ca. 8/12 aequ. Br, über. Die Photobromide von 9/12 an sind mehr oder weniger weifslila von Farbe. Bei den Photobromiden ist es noch leichter als bei den Photochloriden, aus der Farbe auf den Halogengehalt zu schliefsen. Das Brom wird von der Silberlösung sofort aufgenommen und offenbar auch sofort verarbeitet, wenigstens ist der Geruch nach Brom nach einmaligem Umschütteln verschwunden. Auch scheint die Bromierung schon deshalb mehr quantitativ zu verlaufen als die Chlorierung, weil der bei der letzteren unvermeidlich auftretende Geruch nach Aldehyd, dem Oxydationsprodukt des Alkohols, bei der ersteren vollständig fehlt. Dagegen macht sich ein anderer, angenehmer Geruch, ein Geruch wie nach Blumen, geltend: Ich glaube, dafs es sich hier um den Geruch der unterbromigen Säure handelt. Es ist anzunehmen, dafs ein ähnlicher Geruch auch bei der Chlorierung auftritt, nur wird er hier vom Aldehydgeruch vollständig übertäubt.

Die oben angeführte Mitteilung, dafs das kolloidale Silber das Brom rasch annehme und sich damit umsetze, hat Giltigkeit nur bis zu einem gewissen Grad der Bromierung: von ungefähr 11/12 an wird das Brom schwerer aufgenommen. Es wurde bei der Bromierung so verfahren, dafs eine Brommenge, ungefähr 9/12 entsprechend, mit einem Male zugegeben wurde, worauf man die Flasche verschlofs, kräftig umschüttelte — gegen Schütteln sind die kolloidalen Photobromide weniger empfindlich — und den Rest des Broms einfliefsen liefs.

Gegen zugesetzte Elektrolyten reagieren die Photobromide langsamer als die Photochloride. Ein Zusatz von verdünnter Salzsäure veranlafst erst nach längerer Zeit ein allmähliches Ausflocken. Dagegen sind die Photobromide gegen verdünnte Salpetersäure empfindlich: die dunkle Farbe der Lösung geht in eine hellere über und es tritt Ausscheidung eines hellila gefärbten Niederschlages ein, während die von demselben abfiltrierte Flüssigkeit auf

Zusatz eines Bromsalzes einen weifsen Niederschlag fallen läfst. Offenbar wirkt bei den Photobromiden verdünnte Salpetersäure dort, wo bei den Photochloriden konzentrierte Salpetersäure nötig ist[1]).

In Tabelle VII ist eine Übersicht über die Bromierungen gegeben, welche mit 50 ccm Silberlösung vorgenommen wurden. Es wurden auch noch andere zu verschiedenen Zwecken ausgeführt, die anzugeben kein weiteres Interesse bietet.

Die zu diesen Zwecken frisch hergestellte Silberlösung hatte einen Gehalt von 11,55 g Ag im Liter, war also ebenso stark wie die früher angewandten Silberlösungen. In den zur Verwendung kommenden 50 ccm befanden sich 0,5775 g Ag.

Das Bromwasser wurde durch Auflösen von ca. 2 ccm Br (3 g = 1 ccm) in einem Liter hergestellt. Bei der Titration ergab sich ein Gehalt von 6,89 g im Liter. Den 0,5775 g Ag waren 0,4277 g Br äquivalent, die in 62 ccm Bromwasser gelöst enthalten waren. Ein Zwölftel entsprach demnach 5,2 ccm Bromwasser.

Tabelle VII.

Übersicht über die Herstellung sowie die Zusammensetzung der Photobromide I—VII.

No.	Anzahl der Zwölftel aequ. Br	Angewandte Menge Br	Anzahl der ccm Br-Wasser	Mol. Proz. Br	
				theoret.	prakt.
	1/12	0,0356	5,2	8,3	
I.	4/12	0,1424	20,8	33,3	34,9
II.	6/12	0,2136	31,2	50,0	51,3
III.	8/12	0,2848	41,6	66,6	61,4
IV.	9/12	0,3204	46,8	75,0	80,6
V.	10/12	0,3560	52,0	83,2	87,5
VI.	11/12	0,3916	57,2	91,5	92,6
VII.	12/12	0,4272	62,4	100,0	98,5

Zu dieser Tabelle ist zu bemerken, dafs die durch Analyse berechneten Zahlen deswegen gröfstenteils zu hoch sind, weil die Berechnung eine indirekte war.

Die Photobromide No. I—VII wurden in kolloidalem Zustande mit 10 g Gelatine versetzt und auf Platten gegossen. Bei der Herstellung dieser Emulsionen wurde versucht, dieselben durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad »reifen« zu lassen, um sie dadurch

[1]) s. S. 29.

lichtempfindlicher und vielleicht auch farbenempfindlicher zu machen. Was das erstere anbelangt, so kann man es als geglückt bezeichnen: eine Platte, welche zum Teil mit schwarzem Papier bedeckt war, wurde in 3 Minuten an den freiliegenden Stellen vom diffusen Lichte bedeutend dunkel gefärbt. Diese Platte hatte einen Bromgehalt = 9/12; in Bezug auf die Farbenempfindlichkeit konnte man keine Erhöhung derselben konstatieren. Dazu reproduzieren die Photobromide die Farben zu wenig gut. Vielleicht, dafs bei Versuchen mit rosenroten Photochloriden bessere Resultate zu erzielen wären.

Tabelle VIII.

Aussehen der mit den Photobromiden I—VII hergestellten Platten im durchscheinenden wie im auffallenden Licht.

No.	Anzahl der Zwölftel aequ. Br	im auffallenden Licht	im durchscheinenden Licht	Mol. Proz.
I.	4/12	dunkelbraun	blauviolett	34,9
II.	6/12	braunviolett	„	51,3
III.	8/12	dunkellila	„	61,4
IV.	9/12	hellila	weifslichlila	80,6
V.	10/12	„	„	87,5
VI.	11/12	„	„	92,6
VII.	12/12	weifslichlila	weifslich	98,5

Reaktionen.

Fast allen bei den Photochloriden genannten Reaktionen gegenüber verhalten sich die Photobromide ebenso. Einige Verschiedenheiten haben wir schon auf S. 37 hervorgehoben: Sie betreffen das Verhalten gegen Elektrolyten, wie Salzsäure, sowie gegen verdünnte Salpetersäure. Gegen konzentrierte Salpetersäure verhalten sie sich wie die Photochloride, d. h. ihnen wird soviel Silber entzogen, dafs sie nur noch 1% davon enthalten und eine weifslila Farbe annehmen. In der Hitze werden sie in lösliches Silbernitrat und Silberbromid gespalten. Auch von Quecksilberchlorid werden sie angegriffen wie die Photochloride und werden dabei weifslichlila.

Bromwasser wirkt wie Chlorwasser ausbleichend; eine darin gebadete Platte wird, ohne Farbenübergänge zu zeigen, weifs.

B. Physikalisch-chemischer Teil.

1. Versuche zur Schmelzpunktbestimmung bei Photochloriden.

Wenn es gelingen würde, auch nur mit einiger Sicherheit die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Photochloride zu bestimmen, so wären damit wichtige Anhaltspunkte für die Aufstellung einer homogenen Mischungsreihe gegeben. Den Unstetigkeitspunkten amorpher Stoffe darf man freilich nicht diejenige Bedeutung zuerkennen, welche man nach der Theorie von Backhuis-Roozeboom[1]) den Erstarrungspunkten von Mischkrystallen beizulegen berechtigt ist, und wenn man den Schmelzpunkt nicht als den Umwandlungspunkt zweier amorpher Modifikationen in einander betrachten will, so ist der Schmelzpunkt nur diejenige Temperatur, bei der die Zähigkeit so gering ist, dafs die Substanz aus dem fadenziehenden in den tropfbar flüssigen Zustand übergeht. In unserem Falle ist diese Erwägung gleichgiltig, wenn es nur gelingt, den Schmelzpunkt als eine Funktion der Zusammensetzung der Photochloride nutzbar zu machen.

Das Ziel wurde jedoch nicht in dem gewünschtem Mafse erreicht. Die Substanzen schmelzen zwischen 450° und 460°. Im Mittel schmelzen die an AgCl reicheren und AgCl selbst näher bei 450°, die an $AgCl_2$ reicheren näher bei 460°, während die von mittlerer Zusammensetzung über 460° schmelzen. Doch spielen dabei viele Zufälligkeiten mit, so dafs man diese Angaben nicht als absolut bindend erachten darf.

Zur Ausführung der Versuche sei bemerkt, dafs sich eine Bestimmung des Schmelzpunktes auf gewöhnliche Weise durch Erhitzen der in einem Kapillarröhrchen eingeschlossenen Substanz in einem Gefäfs, gefüllt mit konzentrierter Schwefelsäure, als undurchführbar erwies. Dagegen versprach die Bestimmung des Schmelzpunktes in einem thermoelektrischen Apparate mehr Erfolg. Die Substanz wurde in ein Kapillarröhrchen eingeführt und dieses mittelst Draht mit der Lötstelle eines Thermoelementes verbunden, das Ganze in ein schwer schmelzbares Glasrohr eingebracht und in einem kleinen Verbrennungsofen, mit Tonkacheln bedeckt, langsam erhitzt. Abgelesen wurde die Temperatur, bei der nach erfolgtem Zusammensintern ein Meniskus auftrat.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. 30, S. 385.

All die Betrachtungen, welche bei Bestimmung des Schmelzpunktes sich aufdrängten, unterstützen die Auffassung, dafs wir es bei den Photochloriden mit festen Lösungen zu tun haben. Sämtliche Schmelzen sind nämlich vollkommen klar: in der Hitze dunkelgelb, werden sie beim Erkalten zuerst grün und schliefslich grau. Über den Schmelzpunkt erhitzt, werden sie rot und zuletzt schwarzrot. Im Übrigen zeigen sie die mechanischen Eigenschaften des Hornsilbers.

Tabelle IX gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der Photochloride, welche bei den Schmelzpunktbestimmungen zur Verwendung kamen. Die neu hergestellte kolloidale Silberlösung warnur sehr schwach silberhaltig: es waren in 1000 ccm nur 7,1 g Ag enthalten; deshalb wurden auch statt 50 ccm deren 100 genommen, die demnach einer Silbermenge von 0,71 g gleich kamen. Die gleichfalls frisch bereitete Chlorlösung hatte einen Gehalt von 3,1 g Cl im Liter. Der Silbermenge von 0,71 g Ag entsprachen 0,233 g Cl, enthalten in 75 ccm Chlorwasser.

Tabelle IX.

No.	Anzahl der Zwölftel aequ. Cl	Menge des Chlor	Anzahl d. ccm Chlorwasser	Mol. Proz. Cl
	1/12	0,0194	6,25	
I.	14/12	0,2760	87,5	89,1
II.	12/12	0,2330	75,0	88,1
III.	10/12	0,1940	62,5	75,5
IV.	8/12	0,1552	50,0	66,0
V.	6/12	0,1164	37,5	55,1

Die No. No. I und II hatten in kolloidaler Lösung eine mehr karmesinrosa, III—V eine mehr rehbraune Färbung. Als III—V mit verdünnter Salzsäure behandelt wurden, um sie zum Ausfallen zu bringen, machte sich ein Farbenumschlag bemerkbar: Sie nahmen eine mehr karmesinrosa Färbung an und näherten sich in ihrem Aussehen den No. No. I und II. Von diesen hatte man erwartet, dafs sie von selbst ausfallen würden; als dies nicht der Fall war, mufste auch hier zur verdünnten Salzsäure die Zuflucht genommen werden. Jetzt fielen die beiden Photochloride aus, jedoch ohne die Farbe zu wechseln.

2. Physikalische Messmethoden.

a. Potentialbestimmung von Photochloriden auf elektrometrischem Wege.

Von den Versuchen, die Zusammensetzung der Photochloride durch Messung ihres Potentials zu bestimmen, ist in der ersten Abteilung des experimentellen Teils schon die Rede gewesen. Es kann diese Potentialbestimmung auf zweierlei Weise geschehen: das eine Verfahren ist das elektrometrische, das andere das von Luther[1]) angegebene Ausbleichverfahren mit Oxydationsflüssigkeiten von verschiedenem Potential.

Bei den Untersuchungen, die ich mit den von mir hergestellten Photochloriden vornahm, um ihre Potentiale auf elektrometrischem Wege zu messen, ergaben sich ähnliche Schwierigkeiten, wie sie Luther zu verzeichnen hatte. In Kürze sei die Methode, die bei den Potentialmessungen eingehalten wurde, beschrieben.

Zur Verwendung kamen Kalomelelektroden von 0,560 Volt, wie sie aus Figur 2 ersichtlich sind. Solcher Elektroden wurden im Ganzen 11, der Anzahl der vorhandenen Photochloride entsprechend, hergestellt und in einen schwarz ausgeschlagenen Kasten gesetzt; mittels Kupferdrähten, welche aufserhalb des Kastens in Quecksilbernäpfchen tauchten, konnte die leitende Verbindung hergestellt werden. Das Potential der Elektroden erwies sich jedoch als zu hoch, und auch durch Belichtung konnte keine Herabminderung desselben erzielt werden. Der Strom, von einer Akkumulatorenbatterie geliefert (s. Fig. 3 auf nächster Seite), ging durch einen Ostwald'schen Rheostaten R von 100 Volt und gelangte von diesem durch eine Umschaltwippe W entweder nach dem Normalelement N oder in eine der Kalomelelektroden K. Aus letzterer austretend erreichte der Strom den Tastapparat S, welcher durch einen ge-

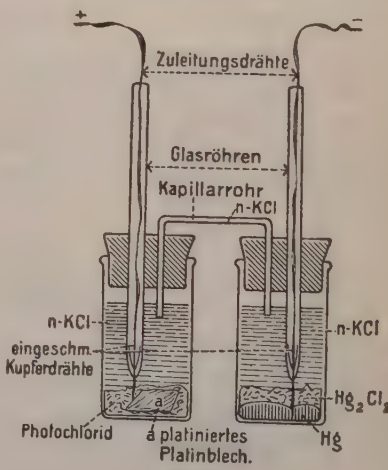


Fig. 2.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 652 ff.

schlossenen Stromkreis mit dem Kapillarelektrometer E in Verbindung stand und wurde von hier aus wieder in den Rheostaten und weiterhin in die stromerzeugende Quelle zurückgeführt.

Hand in Hand mit diesen Untersuchungen gingen andere, welche darauf gerichtet waren, den Einfluſs verschiedenfarbigen Lichtes auf das Potential der Photochloride zu prüfen. Es steht zu erwarten, daſs die Chlorabspaltung unter verschiedenfarbigem Lichte eine verschiedene ist. Diese Chlorabspaltung auf chemischem Wege zu messen, habe ich bei gewöhnlichem Lichte versucht. Jedoch dürfte der Messung auf elektrometrischem Wege, was Genauigkeit betrifft, der Vorzug zu geben sein.

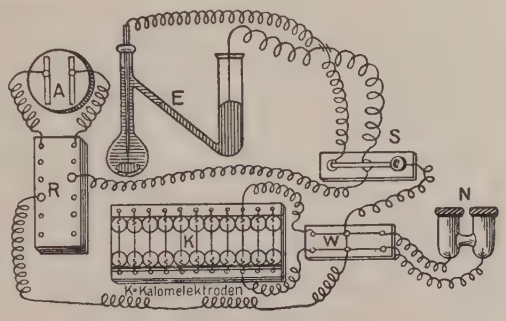
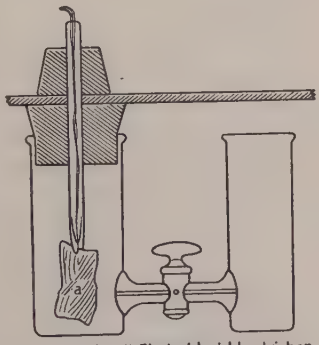


Fig. 3.

Die Ausführung der dahin zielenden Versuche geschah in folgender Weise:

Ein ungefähr 3 qcm messendes blankes Platinblech, welches, an einem Glasrohr befestigt, mittelst eines durch das letztere hindurchgehenden Kupferdrahtes mit den Polen eines Akkumulators leitend verbunden werden konnte, wurde mit flüssiger Gelatine aus der Photochloridemulsion No. XX einseitig bestrichen. Diese Emulsion haftete nach dem Erkalten als ein dünner, leicht abblätternder Überzug am Platinblech.



a Platinblech, mit Photochlorid bestrichen
¼ nat. Grösse.

Fig. 4.

Die Platinelektroden, von denen drei hergestellt wurden und zwar je eine für rote, grüne und blaue Beleuchtung, wurden zunächst in trockenem Zustande den entsprechenden Strahlen ausgesetzt, bis sie deren Farbe angenommen hatten. Die Exposition geschah in Kästchen, welche innen mit farbigem, den jeweiligen Strahlen ent-

sprechendem Papier ausgekleidet waren und an der einen Schmalseite einen viereckigen Ausschnitt zum Einsetzen der Strahlenfilter hatten. Der Deckel war horizontal abhebbar, in ihm war die Glasröhre mit dem Zuleitungsdraht mittels zweier Korke starr befestigt. Das Gefäfs, welches die Flüssigkeit (n-KCl-Lösung) aufzunehmen hatte, bestand aus zwei verschieden grofsen Zylindern. Die dieselben verbindende Röhre war mit einem Hahne versehen.

Das Strahlenfilter für Rot war einfach herzustellen: zwei spektroskopisch auf aktinische Strahlen geprüfte Rubinglasplatten wurden in einen viereckigen Rahmen gefafst und in die Kastenöffnung eingefügt. Als Lichtfilter für blaue und grüne Strahlen jedoch kamen Flüssigkeiten zur Verwendung, für welche Küwetten angefertigt werden mufsten. Es wurde versucht, einen viereckigen, oben offenen Rahmen aus Holz herzustellen, der mit zwei parallelen Rinnen für die planparallelen Gläser versehen war. Jedoch alle angewandten Dichtungsmittel erwiesen sich als ungeeignet: so hatten Versuche, mit einem Gemisch von Kaseïn und Formaldehyd die Fugen auszupichen, ebensowenig Erfolg wie andere, bei denen Paraffin, Asphaltlack oder ein Gemisch von Bleiglätte und Glycerin zur Verwendung kamen. Dagegen gelang es, aus einem 2 cm breiten Messingband durch zweimaliges Umbiegen desselben einen oben offenen Rahmen in der Gröfse 8×11 cm herzustellen, auf welchen dann zwei Glasplatten 9×12 aufgepreſst wurden, worauf die Aufsenseiten zwischen den überstehenden Platten und dem Messingband mit flüssigem Siegellack ausgegossen wurden. Die so hergestellten Küwetten erwiesen sich als vollkommen dicht und wurden mit folgenden gefärbten Lösungen gefüllt[1]):

200 ccm H_2O . . . . . 30 g $NiSO_4$ } für Grün,
200 „ „ . . . . . 10 g K_2CrO_4 }

200 „ „ . . . . . 0,005 g Methylenblau } für Blau.
200 „ „ . . . . . 15 g $CuSO_4$ }

Die Farbfilter wurden in die Öffnungen der Kästchen vor den mit den Photochloriden bestrichenen Platinblechen eingesetzt und das Ganze dem diffusen Tageslichte exponiert. Die Emulsionen nehmen jedoch die eindringenden Strahlen nur sehr langsam auf, so dafs die Untersuchungen darüber noch nicht abgeschlossen sind.

---

[1]) Landolt, Ber. d. d. chem. Ges. 27, S. 2872.

b. Potentialmessungen mit Ausbleichflüssigkeiten.

An die Versuche, die Zusammensetzung der Photochloride mittels elektrometrischer Potentialmessung zu bestimmen, schlossen sich andere, welche auf dem von Luther angegebenen Ausbleichverfahren beruhten. Luther behandelte an Licht geschwärztes Chlorsilber mit Bleichlösungen von bekanntem Potential, ohne dafs es ihm gelungen wäre, Potentialunterschiede bei den verschiedenen $AgCl \cdot Ag_2Cl$-Gemischen feststellen zu können. Er glaubte deswegen nicht, dafs Chlorsilber und Halbchlorsilber eine homogene Mischungsreihe bilden. Wenn man bedenkt, wie verhältnismäfsig geringfügig die Menge reduzierten Chlorsilbers ist, welche am Lichte gebildet wird, so ist es nicht verwunderlich, dafs sich keine Potentialunterschiede ergeben, um so weniger, wenn die Potentiale der zwei Bleichlösungen, zwischen denen das Potential des geschwärzten Silberchlorids angenommen wird, um den erheblichen Betrag von 0,1 Volt in ihrem Oxydationsvermögen verschieden sind. Wie gering die Reduktion eines weifsen Halogensalzes durch das Licht ist, geht am Besten daraus hervor, dafs v. Bibra[1]) erklärt, er habe überhaupt keinen Gewichtsverlust konstatieren können.

Carey Lea[2]) erblickt im Gegensatz zu Luther in den nach Art der Photochloride zusammengesetzten Verbindungen homogene Mischungen. Er sagt von ihnen: »Die Natur des Produktes, welches bei fortgesetzter Einwirkung des Lichtes auf Silberchlorid entsteht, drängt die Überzeugung auf, dafs das Subchlorid mit der Gesamtheit des normalen Chlorsilbers verbunden ist, und zwar eher nach der Art der Lacke als nach der äquivalenter Verhältnisse.«

Ich schliefse mich dieser Ansicht an, umsomehr als bei Anwendung der Lutherschen Ausbleichflüssigkeiten manche Beobachtungen dafür sprechen, dafs mit der wechselnden Zusammensetzung ein wechselndes Potential verbunden ist.

Die Art und Weise, auf welche ich das Potential eines Photochlorids durch Ausbleichen zu bestimmen suchte, war die folgende: Der Boden einer flachen Krystallisationsschale wurde mit quadratischen Glasplättchen, sogenannten Objektträgern, von ca. 2 qcm Oberfläche ausgelegt und die Lösung des zu untersuchenden Photochlorids (siehe Tabelle X) vorsichtig in die Schale gegossen, so dafs die

[1]) Journ. prakt. Chem. (1875) **12**, S. 47.

[2]) Am. Journ. Sci. **33**, S. 362.

Flüssigkeit ca. 2 cm über dem Boden des Gefäfses stand. Kolloidale Lösungen, welche nicht von selbst ausflockten, wurden durch Zugabe von verdünnter Salzsäure sedimentiert. Das Photochlorid setzte sich allmählig als feiner Überzug auf den Gläsern ab, die überstehende Flüssigkeit wurde abgehebert. Alsdann wurden die mit der zäh anhaftenden Schicht bedeckten Plättchen herausgenommen, getrocknet und konnten nun ihrer eigentlichen Bestimmung zugeführt werden.

Tabelle X.

Zusammensetzung und Aussehen der für die Ausbleichversuche hergestellten Photochloride A—H.

No.	Mol. Proz. Cl	Farbe der Schicht auf den Glasplättchen.
A.	99,0	Hellrosa
B.	98,0	Dunkelrosa
C.	96,0	Purpurrot bis purpurbraun
D.	89,2	
E.	88,1	
F.	75,5	
G.	66,0	rehbraun
H.	55,0	

Die Photochloride A—C wurden durch Fällung von $AgNO_3$ mit HCl in sehr verdünnten Lösungen, wobei eine feine Milch von AgCl entstand, und Zugabe verschiedener Mengen kolloidalen Silbers hergestellt.

A. 100 ccm 1/20 $AgNO_3$+110 ccm 1/20 HCl+1 ccm koll. Ag (0,0113 g des gesamten Silbers). Farbe hellrosa.

B. 100 ccm 1/20 $AgNO_3$+110 ccm 1/20 HCl+2 ccm koll. Ag. Farbe dunkelrosa.

C. 100 ccm 1/20 $AgNO_3$+110 ccm 1/20 HCl+3 ccm koll. Ag. Farbe purpurbraun.

Die Lösungen der Photochloride D—H entstanden auf gewöhnlichem Wege. B—G fielen von selbst aus; bei A und H mufste mit verdünnter Salzsäure nachgeholfen werden.

Die weitere Behandlung der mit den Photochloridschichten behafteten Glasplättchen gestaltete sich, wie folgt:

Die Glasplättchen wurden in kleinen flachen Schalen mit den Lutherschen Bleichflüssigkeiten bedeckt und in Exsikkatorgefäfsen

mit gutschliefsendem Deckel eingesetzt. Um die zur Reaktion nötige Zeit, die bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen beträgt, nach Möglichkeit abzukürzen, wurden diese Gefäfse für 4 Tage in Wasserdampfkästen gestellt.

Tabelle XI.

Zusammensetzung der Bleichlösungen.

No.	Gehalt pro 1000 ccm	Potential
1.	1/10 CrO_4"+1/20 $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$+1/2 Cl'+8/32 $H^{\cdot}$	—1.37 Volt
2.	. . . . . 6/32 $H^{\cdot}$	—1.33 „
3.	. . . . . 5/32 $H^{\cdot}$	—1.30 „
4.	. . . . . 4/32 $H^{\cdot}$	—1.25 „

Die Lösungen 1 und 4 waren die ursprünglichen. Durch Zusammenmischen in den entsprechenden Verhältnissen entstanden aus diesen beiden die Lösungen 2 und 3. Luther benutzte für das $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion Chromisulfat; in obigen Lösungen ist dasselbe durch aequivalente Mengen von Ammoniumchromalaun ersetzt. Dieses Salz war vorher frisch gelöst und mit Alkohol ausgefällt worden. Es ist zu bemerken, dafs die an den platinierten Platinblechen gemessenen Potentiale um 0,1 Volt tiefer waren, als sie Luther angibt.

Betrachten wir das Ergebnis der mit diesen Bleichlösungen angestellten Versuche, so finden wir folgendes: Lösungen vom Potential 1,37 und 1,33 bleichen alle Plättchen, 1,30 läfst A und B unberührt, während C und D die Farbe von B (dunkelrosa) annehmen. In Lösungen vom Potential 1,25 geht die Farbe sowohl von B wie von G in die von D oder E über. Es hat den Anschein, als ob B entwickelt und G soweit oxydiert würde, dafs es auf die Zusammensetzung von D oder E herauskäme. Doch sind diese Betrachtungen bei der leichten Veränderlichkeit der Photochloridfärbungen in saurer Lösung wenig überzeugend. Schwerer wiegend sind dagegen die Veränderungen, welche die Farben bei Behandlung mit Lösungen von 1,30 Volt zeigen.

3. Verhalten der Photochloridplatten in weissem und farbigem Lichte.

Die Betrachtungen über das Verhalten der Photochloridplatten in weifsem wie vor allem in farbigem Lichte bilden das interessanteste Kapitel dieser Abhandlung.

Nach den Untersuchungen sowohl von Nièpce de St. Victor (S. 11) wie von Simpson (S. 13) soll farbenempfindliches Chlorsilber an weifsem Lichte wieder weifs werden. Dieser Behauptung widerspricht eine Mitteilung von Carey Lea (S. 14): »Gewöhnlichem Lichte ausgesetzt, verändern sich die schönen Schattierungen der Photochloride nach Purpurviolett und Purpurschwarz.« Das Verhalten der von mir hergestellten Photochlorid- und Photobromidplatten entspricht diesen Ausführungen durchaus: in weifsem Lichte nehmen sie eine tiefdunkelviolette Färbung an, gleichgiltig, welches die ursprüngliche Färbung war, und zwar ist die Farbe der Platten in der Aufsicht intensiver als in der Durchsicht. Am wenigsten werden beeinflufst die viel Silber enthaltenden Photosalze, welche Dank ihrer Zusammensetzung dem durch das Licht erzeugten Endzustand am nächsten kommen. Sehr rasch werden die hochprozentigen Chlorsilberprodukte dunkelviolett gefärbt (einige schon nach ganz kurzer Zeit durch die Strahlen der Bogenlampe). Wie erwähnt (S. 38), waren Platten von mittlerem Bromgehalt, nachdem man ihre Emulsion durch längeres Erhitzen hatte reifen lassen, sehr lichtempfindlich geworden.

Dieses Verhalten der mit Photosalzen hergestellten photographischen Platten ist geeignet, den Glauben an die Übereinstimmung der auf synthetischem Wege hergestellten Halogensilberprodukte mit den Verbindungen, welche durch Einwirken von Licht auf normales Chlorsilber entstehen, aufrecht zu erhalten; jedoch gibt es einige wichtige Verschiedenheiten in dem Verhalten der beiden Verbindungen, welche eine andere Annahme zu rechtfertigen scheinen. Von ihnen wird in der Folge die Rede sein.

Eigentümlich ist ferner der Umstand, dafs die Bromsilberverbindungen, welche nach kürzerer oder längerer Einwirkung des Lichtes auf weifses Bromsilber entstanden sind, eine mehr oder weniger dunkelblauviolette Färbung aufweisen, während doch die auf dem Wege der Synthese hergestellten Photohaloide eine reiche Skala von Tönen zeigen, die noch dazu bei den Photochloriden einen mehr ins Rote gehenden Stich besitzen. Die Erklärung für dieses Phänomen dürfte sein, dafs bei der Einwirkung der Lichtstrahlen die der langwelligen Strahlen so sehr vorwiegt, dafs die von den übrigen Strahlen etwa erzeugten Eindrücke vollständig zurückgedrängt werden. Einer späteren Untersuchung bleibt vorbehalten, ob unter roten, gelben und anderen Gläsern die entsprechenden Farben entstehen, wie dies ja nach den Versuchen, die

Seebeck, Becquerel, Carey Lea u. A. mit ihren Chlorsilberprodukten anstellten, anzunehmen ist. Des Ferneren dürfte das Verhalten des Bromsilbers unter einem Schirm von schwefelsaurem Chinin, das die ultravioletten Strahlen abhält, eines Studiums wert sein.

Auf weifsen Chlor- oder Bromsilberplatten können Photochromien nicht entstehen; es treten immer blofs dunkle violette Linien und Bänder auf (s. Seebeck, Becquerel). Sobald aber neben dem normalen Halogensilber auch nur die geringste Menge freien Silbers anwesend ist, so entstehen Photochromien. Auf dieser Tatsache beruhen die besseren Farbeneindrücke, die Seebeck und Becquerel auf ihren Chlorsilberschichten erzielten, als sie dieselben am Lichte geschwärzt hatten. (Mir selbst ist es nicht gelungen, auf geschwärzten, aus kolloidalem Bromsilber hergestellten Platten Eindrücke zu erhalten, und zwar weder bei kurzer noch bei langer Vorbelichtung.)

Mit steigendem Silbergehalt nimmt einerseits die Empfindlichkeit, andererseits die Fähigkeit, die Farben wiederzugeben, ab. Die dunkelrot gefärbten Platten zeigen auch noch schöne Eindrücke, aber bei den braunroten ist die Empfindlichkeit für rot und violett sehr stark beeinträchtigt; dagegen beginnt das Gelb auf dem dunkeln Untergrunde besser hervorzutreten, bei den dunkelbraunvioletten Platten ein Maximum erreichend. Diejenigen Platten, welche noch weniger Chlor als die letztgenannten (etwa 60%) besitzen, sind für photochromatische Zwecke wenig brauchbar. Zwar kann man auch hier durch Behandeln mit Quecksilberchlorid zeigen, dafs auf der Schicht Farben vorhanden sind; aber ohne diese Behandlung auf etwaige Farbeneindrücke untersucht, ergeben diese Platten ein schlechtes Resultat. Ganz ohne Eindruck bleiben die Photochloride, die weniger als 50% Cl enthalten und eine rehbraune Farbe besitzen.

Wenn man eine rosenrote Photochloridplatte spektroskopisch untersucht, so machen sich zuerst die violetten, dann die blauen Strahlen bemerkbar. Allmählich erscheinen Gelb und Rot; Orange ist diejenige Farbe, die auch nach sehr langem Belichten nur sehr wenig zum Ausdruck kommt. Grün tritt zuweilen sehr schön auf, immer aber liegt es mehr wie ein bläulich-grüner Schimmer an der Stelle, da Gelb und Blau aneinander stofsen; besonders gut ist es sichtbar, wenn man die Platte unter einem gewissen Neigungswinkel gegen das Licht hält. Auf allen Platten dürfte die Reihenfolge des Erscheinens der Farben in der Richtung vom Violett her dieselbe sein; dies steht jedoch im Widerspruch mit der Beobachtung

Wieners, nach welcher zuerst das Rot auftritt, viel später erst das Violett. Es ist möglich, dafs dieser Unterschied in der Natur der auf Becquerelschen resp. auf Photochloridplatten erzeugten Farben beruht: die ersteren werden, wie wir sehen werden, als »Scheinfarben« bezeichnet, während die letzteren als »Körperfarben« anzusehen sind. Auf dunklen Platten tritt scheinbar zuerst Rot oder Gelb auf; das dürfte seinen Grund darin haben, dafs die dunklen Bänder von Blau und Violett auf dem dunklen Untergrunde nicht sichtbar sind, während gerade hier das Gelb am reinsten hervortritt.

Bei der Betrachtung mancher Platten fällt vor dem Rot ein dunkelbrauner Streifen auf: es dürfte sich hier um die Wiedergabe infraroter Strahlen handeln, die bekanntlich in dieser Farbe auftreten. Bei den meisten Platten jedoch scheint dieser Streifen nicht aufzutreten; das Spektrum beginnt vielmehr mit einem intensiven Rot; bald ist derselbe mehr karminrot, bald mehr zinnoberrot. Bei kurzer Belichtung ist die Farbe mehr braunrot, ein Gemisch aus der Farbe des Untergrundes und des auffallenden Lichtes, in der Durchsicht erscheint sie aber in der Regel als karminrot.

Orange verschwindet meistens im Rot; jedenfalls tritt es von allen Farben am wenigsten hervor.

Von der nächsten Farbe des Spektrums, dem Gelb, haben wir schon gesprochen; das Gelb ist nie ein reines Gelb, sondern hat immer einen Stich ins Weifse.

Über die Darstellung des Grün ist gleichfalls schon gesprochen worden: es wurde betont, dafs diese Farbe immer einen Stich ins Blaugrüne hat. Dies ist erklärlich, wenn man bedenkt, dafs der blaue Bestandteil dieser Mischfarbe auf eine Photochloridplatte viel früher als der gelbe einwirkt. Im Teil III S. 65 ist ausführlicher die Rede davon; hier sei nur bemerkt, dafs Niépce de St. Victor beobachtet hat, dafs seine Platten, unter einem gelben und einem blauen Glase belichtet, nicht grün, sondern blau wurden.

Die beiden Teile des Blau, Cyanblau und Ultramarinblau, bildeten sich sehr gut ab, wenn die Sonne Beleuchtungsquelle war. War aber das Spektrum durch eine Bogenlampe erzeugt, so wurde das Ultramarinblau in der Regel bis auf einen schmalen Strich fast vollständig ausgelöscht.

Dasselbe war beim Violett der Fall, demjenigen Teile des Spektrums, für den die Photochloridplatte am meisten empfindlich erscheint. Bei Lampenlicht erhält man blofs zwei dunkelviolette

Streifen, deren einem eine hellglänzende Linie vorgelagert ist. Bei Sonnenbeleuchtung ist das violette Band kontinuierlich und schön blauviolett von Farbe, bei zunehmender Lichteinwirkung wird es schwarzviolett. Um sie in ihrer ursprünglichen Helligkeit zu erhalten, mufs man die violetten Strahlen nach kurzer Belichtungszeit abblenden oder in ihrer Einwirkungskraft durch Zusatz entsprechender Farbstoffe schwächen.

Die photochromatischen Aufnahmen wurden teils bei Sonnenlicht, gröfstenteils bei elektrischem Lampenlicht vorgenommen. Bei den heliochromatischen Aufnahmen wurde auf dem Dache der technischen Hochschule ein Heliostat aufgestellt, der seine Strahlen durch den Spalt eines Kollimatorrohres auf ein Prisma warf. An Stelle des Fernrohres wurde eine photographische Kamera substituiert, deren Objektiv eine Brennweite von ca. 20 cm hatte. Nachdem auf der Mattscheibe scharf eingestellt worden war, wurde dieselbe durch die Kasette mit der farbenempfindlichen Platte ersetzt.

Die Belichtung begann am Morgen um 10 Uhr und dauerte bis gegen 12½ Uhr. Bei klarem Sonnenlicht konnte in dieser Zeit eine gute Aufnahme erzielt werden. Bei verschleierter Sonne war oft die doppelte Zeit nötig. Nachmittags wurde gegen ½3 Uhr die empfindliche Platte eingesetzt und um 5 Uhr herausgenommen. Die Aufnahmen an Nachmittagen standen denen an Vormittagen in mancher Beziehung nach.

Zuerst war Platte No. XX eine halbe Stunde lang exponiert worden; als sich hier in der Aufsicht die deutlichen, wenn auch schwachen Spuren eines Eindrucks zeigten, wurde dieselbe Platte während 2½ Stunden den Strahlen der Morgensonne ausgesetzt. Der Erfolg war ein guter zu nennen: die Farben des Spektrums waren klar und deutlich zu sehen, am besten das Gelb-Grün. Die infraroten Strahlen waren jedoch nicht zu bemerken; es dürfte dies der dunkelroten Grundfarbe zuzuschreiben sein, auf welcher sich die Strahlen des Infrarot nicht abheben. Immerhin ist es verwunderlich, dafs sie ganz ausblieben, umsomehr als doch Becquerel berichtet, dafs er dieselben als braunrote Eindrücke auf seinen Platten zu verzeichnen hatte. Auch die ultravioletten Strahlen, welche sich dort in lavendelgrauer Farbe abbilden, blieben aus: Sie wurden von den aus Silikatgläsern bestehenden Linsen und Prismen zurückgehalten. Die zum Abdruck fähigen Strahlen erzeugten ein sehr kräftiges Bild, das auch auf der Rückseite der dickgegossenen Platte sichtbar war.

Infolge des nicht allzu günstigen Sonnenlichtes konnten heliochromatische Aufnahmen in nicht sehr grofser Anzahl angefertigt werden. Tabelle XII gibt an, welche Platten bei diesen Versuchen zur Verwendung kamen und wie die Natur der Farbeneindrücke beschaffen war.

Tabelle XII.

Angaben über die Wirksamkeit des Sonnenspektrums auf Photochloridplatten.[1])

No.	Mol. Proz. Cl	Aussehen d. Platte		Heliochromatische Wirkung
		in d. Aufsicht	i. d. Durchsicht	
XII.	34	feuergelb	olivgrün	kein Eindruck.
XIII.	59	„	olivbraun	kaum ein Eindruck; Gelb schwach, aber gut erkennbar; Violett gut.
XIV.	75	purpurrot	chokoladebraun	schwacher Eindruck des gesamten Spektrums, am besten Gelb.
XV.	69	feuerrot	„	richtiger, wenn auch schwacher Eindruck.
XVI.	78	violett	rotbraun	gut, namentlich im Gelb; Violett ausgeprägt.
XVII.	77,5?	purpurblau	„	bester Abdruck; rot als brauner Streifen, Orange u. Gelb sehr gut, auch Grün sichtbar, Violett gut.
XVIII.	77	purpurblau	dunkelrot	namentlich das Gelb ist sehr gut u. hell; auch Grün kommt sehr gut zur Geltung; Rot dunkel; Violett verhältnismäfsig schwach.
XIX.	84	purpurrot	rotbraun	sehr gut.
XX.	87	purpurblau	blaurot	eigentümlich blasses, aber sehr intensives Spektrum; jenseits des roten Eindrucks auffallend dunkler Streifen; Gelb und Grün sehr hell; Blau u. Violett fast verschwindend. Auch an der Rückseite der Platte gut.
XXI.		rehbraun	feuergelb	gut, im Rot etwas schwach.
XXII.		hellpurpurrot	rosa	gut; eine andere Platte zeigt unter Kobaltglas vorbelichtet schönes Rot.
XXIII.		olivfarbig	feuergelb	wie XXI.
XXIV.		rosa	weifslichrosa	Rot als dunkles Purpur; Gelb sehr hell; Blau sehr dunkel; in der Durchsicht richtig.
XXV.		weifslichrosa	weifslich	gut; die blaue Partie setzt sich ins Ultraviolette fort; auch Grün sichtbar.
XXVI.		hellrosa	weifslichrosa	sehr gut, auch im Grün.

[1]) Betreff Zusammensetzung dieser Platten s. S. 25 – 29.

Im Wintersemester arbeitete ich ausschliefslich mit Bogenlampenlicht. Die Bogenlampe wurde mir von Herrn Professor Ebert in freundlicher Weise überlassen; für dieses Entgegenkommen möchte ich ihm meinen besten Dank an dieser Stelle aussprechen. Die Beleuchtung mit elektrischem Lichte wirkt sehr intensiv und hat vor der Beleuchtung mit Sonnenlicht den Vorzug der Gleichmäfsigkeit in der Lichtstärke.

Die beiden Kohlen waren im Winkel von 45° gegen die Projektionsebene geneigt; die obere Kohle hatte einen Durchmesser von ca. 2,5 cm, die untere einen solchen von ca. 1,0 cm. Die Stromstärke, mit der die Lampe gespeist wurde, betrug durchschnittlich 25 Ampère. Der Lichtstrahl passierte eine Kondensorlinse, wurde durch eine Wasserküwette[1]) seiner Wärmestrahlen entledigt und hierauf von einem Projektionsobjektiv auf den Spalt eines Spektralapparates geworfen. Das Kollimatorrohr war genau axial dem Strahl gerichtet; austretend aus dem Kollimatorrohr, wurde der Strahl durch das Prisma gebrochen und durch das photographische Objektiv auf die Mattscheibe, resp. die farbenempfindliche Platte geworfen.

Das Bogenlampenspektrum, das auf der Mattscheibe entsteht, ist kein kontinuierliches: schon das Ultramarin verliert sich gegen das Violett, welch letzteres allein durch zwei kräftige, dunkle Linien, deren äufsere mit einer helleren verbunden ist, repräsentiert wird. Dafs es sich bei diesen Streifen nicht etwa um ein Nebenbild handelt, hat die Prüfung mit einem Bariumplatincyanürschirm ergeben, auf welchem die Linien in grünlich-blau phosphoreszierendem Lichte erschienen. Exponiert wurde bis zu 2½ Stunden, dann war das Bild auch auf der Rückseite gut zu sehen; die ersten Andeutungen von Farben waren schon nach einer Viertelstunde bemerkbar.

Versuchsweise habe ich eine meiner Platten in nassem oder vielmehr gequollenem Zustande belichtet; als sich hier ein viel glänzenderes und kräftigeres Bild zeigte, verfuhr ich in Zukunft immer so. Der Grund für dieses stärkere Hervortreten der Farben dürfte der sein, dafs das Licht leichter in die gequollene Schicht hinein und wieder herausdringt. Leider vergeht die Farbenpracht, wenn das Bild trocken geworden ist: die Farben werden matt und stumpf.

---

[1]) Zuweilen wurde dieselbe weggelassen.

In der folgenden Tabelle XIII sind die photochromatischen Effekte beschrieben, welche gröfstenteils mit Platten, viel Chlor enthaltend, angestellt wurden.

Tabelle XIII.

No. XXVII. Die Platte entstand durch Zusammenmischen von 50 ccm weifser Chlorsilberemulsion mit 3 ccm braunroter Photochloridemulsion. Die neue Emulsion war weifs, hatte aber einen deutlichen rosafarbigen Schimmer. Auf der nafs exponierten Platte erschien das ganze Spektrum, jedoch äufsert zart wie ein farbiger Hauch. Blau und Violett, schon nach einer halben Stunde sichtbar, nach $2^1/_2$ Stunden sehr kräftig. Grün als metallischer Schimmer, ebenso Gelb und Orange.

XXVIII. 11/12 aequ. Cl: hellrosenrot in Durchsicht und Aufsicht. Das Spektrum in seiner ganzen Ausdehnung sichtbar, ähnlich wie bei XXVII, jedoch kräftiger. Rot merkwürdig schön.

XXIX. 10/12 aequ. Cl: dunkelrosa in Durchsicht und Aufsicht. Infrarot als dunkelbrauner Streifen; Rot, (Orange) und Gelb deutlicher sichtbar; Grün tritt sehr zurück; sonst gut.

XXX. 9/12 aequ. Cl: braunrot in Aufsicht, purpurrot in Durchsicht. Rot stärker zurückgedrängt, tritt als Rotbraun auf; Gelb als Aufhellung kräftig hervortretend. Blau ins Violett spielend.

Im Vergleiche mit dem Sonnenspektrum sind die mit der Bogenlampe erzielten Spektren kräftiger zu nennen. Die Farben sind im Anfang der Einwirkung klar abgesetzt; im Verlaufe aber verschwimmen sie mehr durch Reflexion der Strahlen in der dicken Schicht. Behandelt man eine lang belichtete Platte mit Quecksilberchlorid, so treten die Farben klarer heraus[1]).

In einer dünneren Schicht ist die photochromatische Abbildung eine bessere. Solche Platten werden erzielt, wenn man höchstens 20 ccm Emulsion auf Platten 9×12 aufträgt, statt 30 ccm, wie sie bei den dicken Schichten zur Anwendung kamen.

Im Verhältnis zum Chlorsilber ist das Bromsilber viel weniger farbenempfindlich, wie es die Farben auch viel weniger rein zur

[1]) s. S. 31.

Darstellung bringt. Dies hat schon John Herschel[1]) beobachtet, und Carey Lea[2]) hat es bestätigt. Es wurden daher nur wenig Aufnahmen gemacht. Merkwürdigerweise zeigen sich beim Bromsilber die hochbromierten Emulsionen, welche eine weifslich-lila Färbung tragen, viel weniger empfindlich. Rot erscheint als dunkler Purpur, Orange und Gelb sind blofs als weifsliche Aufhellungen bemerkbar. Blau und Violett kommen infolge des blaugetönten Untergrundes nicht zur Geltung. Eine Platte mit ca. 9/12 Brom erwies sich als am farbenempfindlichsten. Hier kam Rot als Karminrot besonders schön zur Ausbildung, auch alle anderen Farben sind gut erkennbar, mit Ausnahme des Grün; sie kommen aber auf dem dunklen Untergrunde nicht gut zur Geltung.

Infolge der höheren Empfindlichkeit der Photobromide für rote Strahlen glaubte ich, dafs durch Zusammenmischen mit den für die anderen Strahlen empfindlichen Photochloriden besonders schöne Resultate in der Reproduktion aller Farben entstehen müfsten. Ich mischte ein dunkelrotes Photochlorid (11/12 aequ. Halogen) mit einem lilafarbenen Photobromid (gleichfalls 11/12 aequ. Halogen) und erhielt eine Emulsion von dunkelblauvioletter Farbe. Diese Emulsion erwies sich aber als nichts weniger als hervorragend farbenempfindlich: die Farben kamen, soweit sie überhaupt vorhanden waren, gar nicht zur rechten Ausbildung. Ich bin nun der Ansicht, dafs durch Zusammenmischen der am farbenempfindlichsten Photochloride und -bromide in entsprechenden Mengenverhältnissen bessere Resultate erzielt werden müfsten.

Schuld an der geringen Durchbildung der Farben dürfte vielleicht auch der Umstand haben, dafs diese Emulsion ohne den reflektierenden Hintergrund der Glasplatte belichtet wurde. Ich hatte die Schicht nämlich von der Glasplatte abgelöst und in einem schwarzen Kartonrahmen zur Exposition ausgesetzt. Der schwarze Hintergrund verschluckte die Strahlen, während die spiegelnde Oberfläche der Glasplatte sie immer wieder zurückwarf.

4. Optische Sensibilisierung mit Farbstoffen.

Die erste Anregung, durch Zusatz gewisser Stoffe die Empfindlichkeit einer zu photographischen Zwecken dienenden Platte für gewisse Strahlen zu erhöhen, dürfte Niépce de St. Victor zuzuschreiben sein. Wir erinnern uns aus der historischen Einleitung[3]),

[1]) s. S. 8. [2]) s. S. 15. [3]) s. S. 11.

dafs er im Jahre 1850 den Vorschlag machte, anorganische Chlorsalze, denen eine charakteristische Flammenfärbung eigen ist, der Emulsion beizumischen, die dadurch für die der Flammenfärbung entsprechenden Strahlen besonders empfindlich gemacht werden soll. St. Victor hat sein Verfahren nicht weiter geführt; wenigstens kommt er in keiner seiner zahlreichen späteren Abhandlungen mehr darauf zu sprechen. Im Jahre 1873 trat dann H. W. Vogel[1]) mit seiner epochemachenden Entdeckung hervor, die darauf hinzielte, die für rote, gelbe und grüne Strahlen wenig empfindliche photographische Platte durch Zusatz von organischen Farbstoffen für diese Strahlen zu sensibilisieren. Die Wirksamkeit dieser organischen Farbstoffe kann eine zweifache sein: Entweder können sie die blauen bis ultravioletten Strahlen, für welche die photographische Platte am meisten empfindlich ist, zurückdrängen, so dafs die übrigen Strahlen bei genügend langer Belichtung Zeit haben, die Platte zu affizieren, oder sie können die Wirksamkeit der roten, gelben und grünen Strahlen erhöhen, so dafs sie in derselben Zeit einwirken können wie die chemisch besonders wirksamen blauen und violetten Strahlen, deren Wirksamkeit sie nicht beeinträchtigen.

Für die Sensibilisierung der Photochloridplatten kommen daher nur Farbstoffe der zweiten Art in Betracht, Farbstoffe, die die Empfindlichkeit der Platte für Rot, Gelb und Grün erhöhen, ohne diejenige für Blau und Violett zu unterdrücken.

Als Sensibilatoren, die dieser Forderung als entsprechend bekannt waren, verwandte ich die Farbstoffe Erythrosin und Cyanin, auch in Mischung. Es waren mir für Bereitung der entsprechenden Lösungen die Vorschriften geltend, die ich in E. Vogels »Taschenbuch für praktische Photographie« fand. (Mit Methylengrün und Methylviolett, Sensibilatoren für Rot, resp. Orange, Gelb und Grün, sollen noch Versuche angestellt werden.)

1) Erythrosinbad:

50 ccm Erythrosinlösung (1 g Er.: 1000 g H_2O)
150 » Wasser
2 » Ammoniak (Spez. Gewicht 0,91).

(Dieses Bad macht für Gelb und Grün empfindlich.)

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1873, S. 1305ff., sowie Phot. Mitt. 9, S. 112, 133.

2) Erythrosinsilberbad:

50 ccm Erythrosinlösung (1:1000)
100 » Wasser
50 » $AgNO_3$-Lösung (1:1000)
2 » Ammoniak.

(Gröfsere Gesamt- und Farbenempfindlichkeit als voriges Bad.)

3) Cyaninbad: 0,5 g Cyanin in 500 ccm Alkohol, davon 5 ccm + 100 ccm Wasser + 3 ccm Ammoniak.

(Dieses Bad gibt einen guten Sensibilisator für Rot und Orange, ohne dafs dabei die Blaufärbung vernichtet wird. Gelb und Grün kommen weniger zur Geltung.)

Nach Eder[1]) ist dieser Farbstoff besonders für Spektrumphotographie geeignet. Am besten wirkt er bei Zusatz von Ammoniak.

4) Erythrosin-Cyanin: Obige Cyaninlösung, sowie eine Lösung von 1 g Erythrosin in 500 ccm Alkohol (96%). Alsdann mischt man 100 ccm Erythrosinlösung mit 10 ccm Cyaninlösung und bewahrt die Lösung im Dunkeln auf.

Zur Herstellung der Badelösung verwendet man:

4 ccm Erythrosin-Cyaninlösung
20 » Alkohol
80 » Wasser
2 » Ammoniak.

(Dieses Bad macht für Gelb, Grün, Rot empfindlich.)

Bei der Herstellung der gefärbten Platten wurde so verfahren, dafs auf 25 ccm Emulsion (für 9×12-Platte) 2 ccm Farbstofflösung kamen. Die Schichten waren vom Farbstoffe stark gefärbt.

Tabelle XIV gibt eine Übersicht über die Resultate, welche mit den gefärbten Photochloridplatten erzielt wurden. Die Photochloride enthielten 10/12 und 11/12 Cl und waren schön rosenrot gefärbt; mit Cyanin entstanden violette Mischfarben. Es wurden mit jeder Platte mehrere Parallelversuche gemacht; hier werden jedoch blofs die Platten mit den besten Eindrücken aufgeführt. Es ist nicht gelungen, den Farbstoff nach dem Exponieren durch Wässern zu entfernen, so dafs der unmittelbare Eindruck auf der Platte selbst nicht geprüft werden konnte.

[1]) Eders Handbuch der Photogr. 1890, S. 159.

Tabelle XIII.

Beschreibung der auf den gefärbten Photochloridplatten erzeugten Spektren.

1) Erythrosin: Grundfarbe karminrosa in Durchsicht und Aufsicht.

A.[1]) Rot, Orange, Gelb als weifsliche Aufhellung; Grün überhaupt nicht. Blau und Violett nur matt.

D.[1]) Rot als blafsrosa Streifen, Orange und Gelb als weifsfiche Aufhellung. Grün als Übergangsschattierung von Gelb nach Blau ohne Farbe; Blau und Violett blafs.

2) Erythrosin-Silber: Grundfarbe: Aufsicht braunrosa, Durchsicht purpurblau.

A. Das Spektrum beginnt mit einem braunen Streifen (Infrarot?); Rot, Orange, Gelb, ferner Cyanblau sowie Violett sehr schön, allerdings nicht sehr kräftig.

D. Der braune Strich verschwunden; das Spektrum beginnt mit Rotorange. Gelb weniger gut; Blau und Violett gut. Grün nicht vorhanden.

3) 10/12 aequ. Cl; Erythrosin-Cyanin: Grundfarbe in Durch- nnd Aufsicht karminviolett.

A. Schönes, wenngleich sehr mattes Spektrum; alle Farben klar, am wenigsten Grün.

D. Leuchtender zinnoberroter Streifen in Rot und Orange. Gelb nur matt; Grün gar nicht; sonst gut.

4) 11/12 aequ. Cl; Erythrosin-Cyanin: Nafs exponiert und bewertet. Grundfarbe karmesinrosa.

A. Das Spektrum beginnt mit einem deutlich sichtbaren braunroten Strich (Infrarot?); dann folgt ein prächtiges hellglänzendes Zinnoberrosa, gegen Gelb zu heller werdend (Rot und Orange); weifsliche Aufhellung in Gelb und Grün; Blau und Violett fast ganz zurückgedrängt. Die Farben wurden beim Trocknen stumpf.

D. Die Farben erscheinen in derselben Wertung; nur heller.

---

[1]) A = Aufsicht; D = Durchsicht.

5) 11/12 aequ. Cl; Cyanin: Grundton: braunviolett in der Aufsicht, purpurblauviolett in der Durchsicht (diese Farben erscheinen komplementär).

A. Rot, Orange, Gelb sehr schön mit einem Stich ins Bräunliche, Grün als grünlichvioletter Schimmer, Blau vollständig unterdrückt, dafür bräunliche Aufhellung; der Streifen im äufsersten sichtbaren Violett ist gut erkennbar.

D. Die Farben ungemein klar in der Durchsicht; die eigentümliche bräunliche Aufhellung tritt nicht so hervor. Die Farben sind auf der Rückseite sehr gut erkennbar, besonders das Gelb.

Zu der unter 5) notierten Platte, 11/12 Cl enthaltend, mit Cyanin gefärbt, sei bemerkt, dafs sie diejenige ist, an der die Wirkung der Farben in eingehendster Weise studiert werden können. Wie gesagt, sind hier die Strahlen durch die ganze Schicht gedrungen. Das Gelb erscheint sogar fast glasklar, obwohl die Schicht ziemlich dicht und mit Farbstoff stark durchtränkt ist. Es hat den Anschein, als ob der Farbstoff durch das freigewordene Chlor zerstört worden sei. Auch das Rot ist von ähnlicher Beschaffenheit wie das Gelb und Orange; nur erscheint es infolge der mehr deckenden Kraft seiner Farbe dichter.

Wenn wir die mit den gefärbten Platten erzeugten Spektren betrachten, so fällt uns vor allem die wenig gute Ausbildung des Blau und auch des Violett auf. Bei der mit dem blauen Farbstoff versetzten Platte ist dies an und für sich kein Wunder: hier werden die blauen und violetten Strahlen reflektiert. Allerdings ist der bräunliche Schimmer, der in der Aufsicht an der Stelle der genannten Strahlen auftritt und welcher denselben komplementär ist, nicht recht zu erklären [1]). Das Ausbleiben der blauen und violetten Eindrücke bei den mit anderen Farbstoffen versetzten Platten dürfte darauf zurückzuführen sein, dafs die Schicht mit sehr viel Farbstoff durchtränkt war: Eine geringe Menge des Farbstoffes reduziert die Einwirkung der blauen und violetten Farben, ein Überschufs hebt sie offenbar auf. Beim Zusatz des Farbstoffes hatte ich aufserdem die Hoffnung, einmal Rot und Orange, das andere Mal Gelb und Grün in besonders schöner Ausbildung zu erhalten. Was die Farben Rot und Orange betrifft, so wurde diese Hoffnung nicht getäuscht: Auf

[1]) Eine ähnliche Färbung in Blau und Violett erhielt Seebeck, siehe Seite 6.

keiner Platte habe ich einen so schönen und kräftigen Eindruck dieser Farben erhalten, wie auf einer nafs exponierten, mit Erythrosin-Cyanin versetzten Platte. Gelb und Grün jedoch erschienen — mit Ausnahme vielleicht der Cyaninplatte — immer nur als weifsliche Aufhellung, so dafs ich schon daran dachte, in Zukunft für die Darstellung von Gelb und Grün nur ungefärbte Platten zu verwenden. Durch eine kurze Abhandlung v. Hübls[1]) jedoch wurde ich auf den Umstand aufmerksam, welchem die Schuld am Verblassen der Farben zuzuschreiben sein dürfte. v. Hübl hat nämlich nachgewiesen, dafs erst dann eine richtige Wirkung der Farbstoffe eintritt, wenn die Bromsilberkörner von ihnen gefärbt werden. Diese Färbung wird aber vernichtet, wenn man der Farblösung Ammoniak zusetzt, wie es hier getreu der Vorschrift geschehen ist. Aufnahmen mit Platten, die in Farblösungen ohne Ammoniakzusatz gebadet worden waren, konnten noch nicht gemacht werden, doch hoffe ich, dafs man mit ihnen einen augenfälligen Beweis für die Richtigkeit der obigen Angaben erbringen kann. Die Kurve, welche die Cyaninlösung zeigt und welche in Fig. 5 zur Darstellung gebracht ist[2]), weist für Gelbgrün bei D einen ziemlich hohen Wert auf; aus der vorliegenden Photochromie jedoch ist dies nicht zu entnehmen. Zum Vergleiche sei die Kurve, welche eine nicht sensibilisierte Chlorsilberplatte besitzt, beigefügt (Fig. 6).

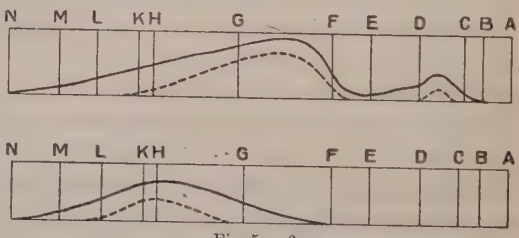


Fig. 5 u. 6.

(Die stark ausgezogene Linie stellt die bei langer, die punktierte Linie die bei kurzer Exposition zustande kommende Kurve dar.)

Des weiteren wurden noch Versuche folgender Art angestellt, deren Endergebnis aber noch nicht mitgeteilt werden kann: Weifse Chlorsilberemulsionsplatten, deren Herstellung weiter oben beschrieben ist, wurden in Farbstofflösuugen gebadet (in saurer Lösung hergestellte Emulsionen müssen gut ausgewaschen werden, da die Säure den Farbstoff zerstört) und hierauf teils direkt dem weifsen Lichte aus-

[1]) Eders Jahrb. d. Photogr. 17. 1903. S. 128.

[2]) Eders Handb. d. Photogr. 1890. III. Teil S. 157. Es sei bemerkt, dafs dieselbe sich auf eine Bromsilberemulsion bezieht.

gesetzt, teils unter farbigen Gläsern belichtet. Nach dem Auswaschen des Farbstoffes sind sie auf ihre Färbung zu untersuchen. Andere Arbeiten gehen darauf aus, rosenrote Photochloridplatten unter verschiedenen Gläsern vorzubelichten und dann dem Spektrum auszusetzen; es ist schon einmal eine solche Platte[1]) beschrieben worden, die, unter blauem Glase vorbelichtet, das Rot in besonders schöner Farbe zur Darstellung brachte. Ähnliche Versuche sind bereits von Seebeck und Becquerel angestellt worden.

III.

Über die Theorien der Farbenbildung.

Wer sich eingehender mit der Photochromie des Chlorsilbers beschäftigt, dem drängt sich mit Macht die Frage auf: »Wie kommt hier die Farbenbildung zustande?« Die ersten Forscher auf diesem Gebiete suchten die Sache auf ihre Weise zu erklären, indem sie von einer Oxydation und einer Desoxydation sprachen. Im Gegensatz zu dieser Anschauung steht die scharfsinnige Erklärung Zenkers, von der wir am Schlusse des historischen Teils schon gesprochen haben. Die Theorien der verschiedenen Forscher zu beleuchten und zu versuchen, eine eigene Theorie in Bezug auf die mit den Photochloridplatten erhaltenen Farben aufzustellen, ist der Zweck nachfolgender Zeilen.

Schon Seebeck hat eine Erklärung für die bei seinen Versuchen erhaltenen Farben gegeben. Ganz richtig bezeichnete er das Dunkeln des Chlorsilbers am Licht als eine Reduktion, und es ist deshalb nicht unverständlich, wenn er die Aufhellung, die sein geschwärztes Chlorsilber im Gelb annahm, als eine Oxydation bezeichnet. Auch John Herschel scheint im Banne dieser Theorie gestanden zu haben, einer Theorie, die noch zu Poitevins Zeiten als richtig angesehen wurde.

Einen Mann wie Becquerel konnte eine solche Erklärung nicht befriedigen. Er versuchte, eine eigene aufzustellen. Hören wir, wie er sich darüber äufsert[2]): »Es ist beim gegenwärtigen Stand

[1]) s. S. 52, Platte XXII.

[2]) Ann. chim. phys. III. Ser. 1849, 25, S. 473; bei Zenker S. 115.

der Wissenschaft unmöglich, diese Farbenwirkungen zu erklären; indessen kann ich nicht umhin, den folgenden Vergleich aufzustellen, wonach man sich eine Vorstellung von der Natur dieser Erscheinungen machen kann. Das Licht ist die Wirkung von Vibrationen, welche, von den leuchtenden Körpern ausgehend, die Retina treffen, und jeder Strahl des Spektrums entspricht einer verschiedenen Vibrationsgeschwindigkeit. So wäre es möglich, dafs die empfindliche Schicht, einmal getroffen von einem Strahl oder von Vibrationen mit einer bestimmten Geschwindigkeit, die Fähigkeit erhalten hätte, in der Folge unter der Einwirkung von Vibrationen von derselben Geschwindigkeit wie die jenes Strahles, weiter zu schwingen.« Becquerel vergleicht diese Erscheinung mit einer Saite, die, auf einen bestimmten Ton gestimmt, leise mitschwingt, wenn auf sie Schwingungen von derselben Tonhöhe treffen, und schliefst mit den Worten: »Aber warum verursachen nicht andere, chemisch empfindliche Substanzen ähnliche Wirkungen? Und warum hat nur die Substanz, von der hier die Rede ist, diese Eigenschaft? Dies müssen spätere Untersuchungen lehren!«

Zenker war es, der diese Untersuchungen anstellte[1]). Während bei der Becquerelschen Theorie nur der auffallende Strahl berücksichtigt wurde, stellte Zenker die Behauptung auf, dafs neben diesem auch der reflektierte Strahl in Tätigkeit träte. Die Wirkungen der beiden Strahlen vereinigen sich zu einem Maximum von Intensität. »Am kräftigsten findet diese Reflexion von der Daguerreotypplatte aus statt; aber auch bei den auf anderer Unterlage ruhenden Schichten kann man sich von der Menge reflektierten Lichtes durch den Augenschein überzeugen.«

Die Theorie, die Zenker weiterhin entwickelte, ist die jetzt allgemein angenommene »Theorie der stehenden Wellen«: durch absichtliche Hervorrufung dieser Wellen entsteht die Lippmannsche Farbenphotographie. Sind der ankommende und der reflektierte Strahl durch eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen verschieden, so entstehen jene Farben, die man auch als die Newtonschen Farben und die Farben dünner Blättchen bezeichnet. In dem farbenempfindlichen Überzug entstehen dünne Lagen, deren Dicke gleich der halben Wellenlänge des betreffenden Strahles ist, und die aus einem System reflektierender Pünktchen — ob Silber- oder Chlorsilberpünktchen, läfst Zenker unentschieden

[1]) s. Zenker, S. 116.

— bestehen. Durch die Reflexionskraft dieser Pünktchen wird das Zustandekommen der Farben ermöglicht.

Diese seine Theorie will Zenker nicht nur auf das Becquerelsche, sondern auch auf das Seebecksche und Poitevinsche Verfahren ausgedehnt wissen. Allein in Schultz-Sellack[1]) erstand ihm ein entschiedener Gegner, und auch Stolze bezweifelte die Richtigkeit seiner Theorie. Zenker jedoch vertrat seine Ideen mit stets gleicher Energie, wie eine in Eders Jahrbuch von 1891[2]) erschienene Abhandlung bezeugt, und er erlebte noch den Triumph, durch Wiener die Richtigkeit seiner Ideen in Bezug auf Becquerelsche Schichten experimentell bewiesen zu sehen.

Einen experimentellen Versuch hat Zenker, wie wir am Schlusse des geschichtlichen Überblicks gesehen haben, schon früher versucht; allein die Hilfsmittel, die ihm in damaliger Zeit zur Verfügung standen, waren nicht fein genug für seinen Zweck. Folgendes war die Idee, von der er ausging: Ein Strahl, der unter sehr geringer Neigung gegen die Oberflächennormale in die Schicht eindringt, wird trotz des hohen Brechungsexponenten der Chlorsilberschicht, die beim Halbchlorsilber wahrscheinlich noch gröfser ist, nicht vollständig senkrecht zur Oberfläche gebrochen, sondern bildet immer noch einen beträchtlichen Winkel mit derselben. Dadurch werden die Gangunterschiede der interferierenden Lichtwellen stark vergröfsert; die Vergröfserung der Lichtwellen erzeugt ihrerseits eine Vergröfserung der Wellenlänge, die sich in der Ablenkung der Farben nach dem Rot hin äufsert. Die Erzeugung eines möglichst flachen Einfallwinkels suchte Zenker dadurch zu erreichen, dafs er den einfallenden Strahl durch eine stark brechende planparallele Schicht von Kassiaöl gehen liefs; dieser Versuch mufste aber — dies hat Zenker selbst erkannt — mifslingen, da eine planparallele Schicht die Richtung eines Strahles nimmermehr ändert.

Wiener[3]) bediente sich zu gleichem Zwecke eines stark brechenden Prismas von Brechungskoëffizienten $N_d = 1{,}75$. Er legte dasselbe mit der Hypotenusenfläche so auf das Spektrumbild, dafs die eine Seitenkante dieser Fläche mit einer Kathetenfläche des Prismas das Spektrum in der Mitte durchschnitt, wobei er für die Entfernung

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. 1871, **143**, S. 449.

[2]) S. 294 »Die Entstehung der Farben in der Photochromie«.

[3]) Wied. Ann. Phys. 1895, **55**, S. 225.

der Luftschicht zwischen Prisma und Platte durch Benzol sorgte. Als er dann das Auge in die Ebene der von obiger Seitenlinie ausgehenden Kathetenfläche brachte, bemerkte er bei Bequerelschen Schichten eine deutliche Ablenkung der Farben nach Rot zu, bei Seebeckschen und Poitevinschen Platten jedoch blieben die Farben an ihrer Stelle. Dadurch wurde offenbar, dafs es sich im ersteren Falle um »Scheinfarben«, im letzteren aber um »Körperfarben« handelte.

Einen zweiten Beweis für die Interferenznatur der Becquerelschen Farben erblickte Wiener darin, dafs sie sich von der Rückseite betrachtet ebenfalls stark verschoben erwiesen.

Für die Poitevinschen wie für die Seebeckschen Schichten hat Wiener die Berechtigung der Einwände Schultz-Sellacks bestätigt. Hier haben wir es in der Tat mit Körperfarben zu tun, wie unter anderem daraus hervorgeht, dafs die auf diesen Schichten erzeugten Farben, von der Rückseite in der Durchsicht betrachtet sich als den auf der Vorderfläche sichtbaren Farben entsprechend erweisen. Des weiteren glaubt Wiener, dafs man bei genügend langer Belichtung auch auf Becquerelschen Schichten Körperfarben erzielen könne. Der experimentelle Nachweis dafür erzeigt sich aber als sehr schwer erbringbar.

Das Verständnis für das Zustandekommen der Körperfarben, deren Erklärung aus der Zenkerschen Theorie heraus undurchführbar ist, haben uns die Arbeiten Carey Leas vermittelt und durch das Studium der in dieser Abhandlung beschriebenen Photochloride dürfte dasselbe sehr erleichtert werden. Gelingt es doch, eine grofse Anzahl der in einem Spektrum auftretenden Farben bei vollständigem Abschlufs von Licht auf rein synthetischem Wege zu erhalten, und es liegt nahe, anzunehmen, dafs es gelingen wird, auch die anderen Farben des Spektrums auf diese Weise zu erhalten, wenn wir nur erst die Eigenschaften der Photochloride alle erkannt haben werden. Auf dieser Ansicht fufsend, hat Wiener eine Theorie der »Farbenanpassung« aufgestellt, die Dr. Baur dann für den vorliegenden Fall angewandt hat.

Nach Wiener[1]) kann ein lichtempfindlicher Stoff nur dann chemisch durch eine Lichtart verändert werden, wenn er dieselbe absorbiert. Unter dem Einflusse einer Lichtart zerfällt nun ein

[1]) loc. cit. S. 257.

Stoff, der sich als farbenempfindlich erwiesen hat, und den Wiener als »absorptionsmäfsig lichtempfindlichen Stoff« bezeichnet, in eine Anzahl verschiedenartiger und verschiedengefärbter Zwischenprodukte, von welchen diejenigen, welche mit der Beleuchtungsfarbe nicht übereinstimmen, das auffallende Licht absorbieren und durch dasselbe zersetzt werden, während diejenigen Zwischenprodukte, die das auffallende Licht am besten reflektieren, in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihrer Farbe erhalten bleiben.

Was die Bildung von Mischfarben betrifft, so äufsert sich Wiener dazu folgendermafsen: »Stimmt die Beleuchtungsfarbe nicht überein mit einer Grundfarbe, sondern liegt sie zwischen zwei solchen, ist sie z. B. Grün beim Vorhandensein einer blauen und gelben Grundfarbe, so werden diejenigen farbigen Stoffe am wenigsten zersetzt, welche Grün am besten reflektieren, das ist der blaue und gelbe. Es wird also ein grünes Gemisch entstehen, aufserdem Weifs, jedoch nur in geringerem Mafse.« Diese Darstellung erklärt es auch, warum das Grün so leicht einen Stich ins Blaue bekommt: die Photochloridplatten sind ja für Blau mehr empfindlich als für Gelb.

Ich habe die oben angeführte »Anpassungstheorie« Wieners nach den Angaben ihres Autors bei Photochloridplatten geprüft; das Resultat wird mitgeteilt, wenn wir erst die von Dr. Baur[1]) aufgestellte Theorie kennen gelernt haben werden, die in nachfolgenden Zeilen beschrieben werden soll.

Nach dieser Theorie kann man sich die Photochloride als eine feste Lösung von Halbchlorsilber in Chlorsilber vorstellen.

Nehmen wir an, zwei Photochloride A und B (s. Fig. 7), von denen A mehr Ag_2Cl enthält als B, befinden sich, durch eine nur für das Lösungsmittel, das normale Chlorsilber, durchlässige Wand getrennt, in einem gemeinschaftlichen Dampfraum, so kann nach den Gesetzen des osmotischen Drucks eine Konzentrationsausgleichung sowohl durch Diffusion von AgCl von B nach A oder durch Überdestillieren von Cl im selben Sinne erfolgen. Es mufs deshalb der Dampfdruck P_{Cl} über der verdünnteren Lösung B gröfser sein als derjenige P'_{Cl} über der konzentrierteren A.

Fig. 7.

[1]) Vergl. Baur und Günther, Zeitschr. phys. Chem. 45. S. 621.

Die Gröfse der einzelnen Dampfdrucke ist von der Intensität des Lichtes abhängig; ihr Verhältnis $\frac{P'_{Cl}}{P_{Cl}}$ aber ist unabhängig von dem gegebenen Konzentrationsunterschied, der zwischen den beiden Lösungen besteht: denn der osmotische Druck wird durch die Belichtung nicht geändert. Die Konstante K ändert ihren Wert mit der Bestrahlung, bleibt aber eine Konstante.

Bei der Anwendung dieser Theorie auf den Vorgang, der bei Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber statthat, erkennen wir sofort, dafs der Gleichgewichtsdruck nicht nur abhängig ist von der Stärke des Lichtes, sondern auch von der Natur des entstandenen Photochlorids: er ist um so stärker, je mehr sich dasselbe in seiner Zusammensetzung dem reinen Chlorsilber nähert.

Nach Vorausschickung dieser Erläuterungen wollen wir betrachten, welche Beziehung zwischen der soeben dargelegten Theorie und der Farbenanpassung von Wiener besteht. Nach der letzteren ist derjenige Stoff der beständigste, der die auffallende Farbe am besten reflektiert. Zur Ergründung der Frage, welcher Art diese gröfsere Beständigkeit ist, gibt es zwei Wege: entweder haben die Systeme:

$$2\,AgCl \longrightarrow \underset{rot}{Ag_2Cl} + Cl$$

$$2\,AgCl \longrightarrow \underset{blau}{Ag_2Cl} + Cl$$

in einfarbigem Lichte, z. B. in rotem, verschiedenen Dissoziationsdruck oder den gleichen.

»Sind die Drucke verschieden, so stehen die Stoffe AgCl, $\underset{rot}{Ag_2Cl}$, $\underset{blau}{Ag_2Cl}$ zu einander in einem Verhältnis wie drei verschiedene Hydrate eines Salzes. Damit die Bedingung erfüllt sei, dafs $\underset{rot}{Ag_2Cl}$ im roten Lichte gegen $\underset{blau}{Ag_2Cl}$ das beständigere sei, mufs der Dissoziationsdruck über $AgCl \cdot \underset{rot}{Ag_2Cl}$ gröfser sein als über $AgCl \cdot \underset{blau}{Ag_2Cl}$ denn nur dann kommt das blaue Halbchlorsilber zum Verschwinden, wie der in folgendem Schema dargestellte Destillationsprozefs zeigt:

$$\begin{array}{ccc} 2\,AgCl & \longrightarrow & \underset{rot}{Ag_2Cl} + Cl \\ & & \downarrow \\ 2\,AgCl & \longleftarrow & \underset{blau}{Ag_2Cl} + Cl \end{array}$$

Es fände also ein Ausbleichen des blauen Halbchlorsilbers im roten Lichte statt. Damit nun im blauen der umgekehrte Vorgang eintrete, müfste dort der Dissoziationsdruck des Chlors über:

$$AgCl \cdot \underset{blau}{Ag_2Cl} > AgCl \cdot \underset{rot}{Ag_2Cl}$$

sein. Und so fort für die übrigen Farben.

Warum aber das alles so zusammentrifft, sieht man bei dieser Auffassung gar nicht ein . . . ., daher ist diese Auffassung wenig zusagend.«

Anders ist es, wenn man annimmt, dafs der Dissoziationsdruck über den verschiedenen Halbchlorsilberprodukten der gleiche ist: in diesem Falle sind diese Stoffe thermodynamisch dieselben wie Links- und Rechtsweinsäure. Die Wahrscheinlichkeit des Entstehens ist für die verschiedenen Stoffe die gleiche, und sie können sich gegenseitig ineinander verwandeln:

$$\underset{rot}{Ag_2Cl} \rightleftarrows \underset{gelb}{Ag_2Cl} \rightleftarrows \underset{blau}{Ag_2Cl}.$$

Gleichgewicht besteht, wenn die Konzentration ihrer Lösung in Chlorsilber die gleiche ist. Dann ist:

$$C_{\underset{rot}{Ag_2Cl}} = C_{\underset{gelb}{Ag_2Cl}} = C_{\underset{blau}{Ag_2Cl}}.$$

Wirkt nun farbiges Licht ein, so wird das Gleichgewicht gestört unter Arbeitsleistung nach der Seite der dem Lichte entsprechenden Modifikation. Um den Vergleich mit der Weinsäure aufrecht zu erhalten, hätten wir es hier mit der Umwandlung einer der Komponenten in die andere allein zu tun.

»Und wir finden hier den Anknüpfungspunkt an die gewifs glückliche Idee Wieners, dafs der rote Stoff im roten Lichte deswegen beständig sei, weil er das rote Licht zurückwirft oder durchläfst, leicht dadurch, dafs wir uns das Gleichgewicht stationär denken.« Das Licht, die einwirkende Energie, verschiebt das »stationäre Gleichgewicht« dadurch, dafs sie die Reaktionsgeschwindigkeit im einen Sinn gegen den andern beeinträchtigt: das Gleichgewicht:

$$\underset{rot}{Ag_2Cl} \rightleftarrows \underset{blau}{Ag_2Cl}$$

wird unter dem Einflusse des roten Lichtes, einer Art photochemischer Polarisation, übergeführt in die Beziehung:

$$\underset{blau}{Ag_2Cl} \longrightarrow \underset{rot}{Ag_2Cl}.$$

Die Beziehung $\underset{rot}{Ag_2Cl} \longrightarrow \underset{blau}{Ag_2Cl}$ wird unter dem roten Lichte gar nicht oder doch nur wenig beeinflufst, da ja $\underset{rot}{Ag_2Cl}$ in

rotem Lichte nicht angegriffen wird. »Wenn also überhaupt das rote Licht eine Arbeit leisten (eine Polarisation hervorbringen) kann, so vermag dieselbe nur darin zu bestehen, dafs das rote Produkt die Oberhand gewinnt.«

Auch nach der Theorie vom kleinsten Zwang ist dieser Vorgang zu erklären: die Veränderung eines reizbaren Gebildes erfolgt in dem Sinne, dafs der Reiz kein Reiz mehr ist. Doch ist aus diesem Satze nicht der Verlauf, den die Veränderung nimmt, erkennbar.

»Nach dem zuerst von uns erörterten und verworfenen Verlauf nimmt das Chlorsilber an der Verwandlung teil; nach dem zweiten hingegen nicht. Dieser zweite Verlauf befriedigt logisch mehr, weil aus ihr die Farbenanpassung mit Notwendigkeit folgt, wenn nur das Gebilde überhaupt photochemisch polarisierbar angenommen werden kann.« Das experimentelle Verfahren der Potentialmessung könnte allein darüber entscheiden, welche der beiden Ansichten die einzig richtige ist: die Versuche jedoch, die im physikalisch-chemischen Teile beschrieben worden sind, haben noch keinen Aufschlufs ergeben.

Zur experimentellen Prüfung der auf den von mir hergestellten Photochloridplatten erzeugten Farben benutzte ich verschiedene Mittel. Das vorzüglichste, von Wiener angegebene Verfahren mittels eines starkbrechenden Prismas konnte ich mangels eines solchen nicht ausführen. Dagegen versuchte ich, etwa bestehende Scheinfarben dadurch stärker hervortreten zu machen, dafs ich hinter die farbenempfindliche Schicht eine stark reflektierende Fläche — in diesem Falle Quecksilber — brachte. Dabei verfuhr ich so, dafs ich eine Photochloridplatte, mit der Schicht nach innen, statt der einen Glasplatte in eine der auf Seite 44 beschriebenen Küwetten brachte und die Fugen mit »Chatterton« verstrich, wie er auch zur Dichtung von Akkumulatoren, transportablen Elementen etc. dient. Diese Dichtung erwies sich, nachdem die Küwetten über Nacht in einen Holzrahmen eingespannt worden waren, als eine allen Anforderungen entsprechende.

Der Grund, weswegen ich diesen Quecksilberspiegel anbrachte, war, wie gesagt, der: Ich hoffte, dafs bei etwaigem Auftreten von Scheinfarben diese durch den stark reflektierenden Spiegel so sehr verstärkt würden, dafs sie auch mit blofsem Auge erkennbar wären. Der Erfolg entsprach in dieser Richtung den Erwartungen nicht: von [illegible]stehenden Wellen« war nichts zu sehen. Ein Grund für ihr

Fehlen, glaube ich, liegt darin, dafs die farbenempfindliche Schicht zu dick war; beim analogen Lippmannschen Verfahren ist die Schicht bekanntlich aufserordentlich dünn; dasselbe ist, wie Wiener konstatierte, bei den Becquerelschen Platten der Fall.

Jedoch in einer anderen Richtung hatte der Versuch Erfolg: die auf diese Weise erzielten Farben erwiesen sich viel kräftiger und reiner. Dies zeigte sich besonders beim Rot, welches zinnoberrot sich abbildete, während ein früher auf die gewöhnliche Weise erzeugtes Rot bei derselben Platte eine mehr ins Braunrote spielende Nuance hatte. Aufser dem Rot erschienen noch Orange und Gelb gut abgebildet, während die blauen und ultravioletten Strahlen die sehr dicke, ihnen zugekehrte Glasplatte nicht durchdringen und sich daher nicht abbilden konnten.

Ein weiterer Beweis für die reale Natur der Photochloridfarben ist darin zu erblicken, dafs dieselben in der Durchsicht nicht als nach dem Rot verschoben auftreten, sondern ihren Platz behaupten. Eine mit einem Federmesser in die Gelatine eingeritzte Linie im Gelb erschien, von der Rückseite her in der Durchsicht betrachtet, an dem gleichen Platze.

Den besten Beweis für die körperliche Natur der Farben auf Photochloridplatten habe ich dadurch erbracht, dafs ich nach dem Vorgange Wieners auf ein früher hergestelltes Spektrum ein um 90° gedrehtes zweites Spektrumbild warf, so dafs sich die Linien und Streifen der beiden rechtwinkelig schnitten. Und da machte sich ebenso wie bei den Seebeckschen und Poitevinschen Bildern die Erscheinung geltend, dafs die Farben des zweiten Spektrums die des ersteren auslöschten und an ihre Stelle traten. Am besten waren Rot und Gelb (dieses mehr als weifsliche Aufhellung) zur Geltung gekommen; jedoch auch die blauen und violetten Linien traten hervor. Im übrigen eignet sich das Spektrum einer Bogenlampe zu solchen Versuchen viel weniger als das der Sonne, weil es nicht kontinuierlich ist.

Zur genaueren Beschreibung des durch zwei übereinander gedruckte Spektren hervorgebrachten Bildes übergehend, bemerken wir an der Stelle, an der die beiden Rot übereinander lagern, eine Verstärkung dieses Eindrucks. Auf dem Gelb des ersten Spektrums erscheint das Rot des zweiten gut, ebenso umgekehrt das zweite Gelb gut auf dem ersten Rot. Grün ist auf beiden Spektren schlecht vertreten; das Rot des zweiten Aufdrucks vermag das Blau und

Violett des ersten nicht ganz zu unterdrücken, während das zweite Violett auf dem ersten Rot das letztere unterdrückt hat. Die Beurteilung des Bildes ist deshalb etwas schwer, weil wir es bei der Betrachtung der einzelnen Farben nicht mit einem homogenen, sondern mit einem gemischten Untergrunde zu tun haben, wodurch die Farben je nach ihrer Anordnung zueinander verschiedene Effekte ergeben.

Die Tatsache, dafs die Farben des zweiten Spektrums die des ersten mit Ausnahme der Eigenfarbe vernichten, beweist mehr wie anderes die Richtigkeit der Wienerschen Theorie und die Körpernatur der Farben auf Photochloriden. Denn hätten wir es hier mit durch stehende Wellen hervorgerufenen Farben zu tun, so würden beim Übereinanderdrucken der zwei Spektren die Farben des ersten durch die des zweiten Bildes nicht vernichtet werden, sondern die Wellen der beiden Farben überlagerten sich gegenseitig: dadurch würden aber Mischfarben erzeugt statt einfacher Farben. Den Beweis für diese Behauptung erbringt die Lippmannsche Farbenphotographie.

Bei Berücksichtigung all dieser Beobachtungen ist trotz allem die Ansicht nicht von der Hand zu weisen, dafs bei den Photochloriden unter Umständen, die wir nicht kennen, auch Scheinfarben auftreten, ebenso wie Wiener ja für die Becquerelschen Schichten das Vorhandensein von Körperfarben nicht ausgeschlossen hat.

Schlufsbetrachtung.

Fassen wir die Beobachtungen, welche auf den vorhergehenden Seiten niedergelegt sind, zusammen, so finden wir folgendes:

1. Silber bildet mit Chlor und Brom Verbindungen der verschiedenartigsten Zusammensetzung. Diese Verbindungen gehören einer homogenen Mischungsreihe an, was sich äufserlich durch eine gleichmäfsig ansteigende Farbenskala kundgibt.

2. Normales Chlorsilber gibt nur schwarze Eindrücke auf Weifs. Durch Zusatz der geringsten Menge überschüssigen Silbers entsteht die Fähigkeit, photochromatisch zu wirken.

3. Die Photochloride sind für alle Farben empfindlich, jedoch für blaue und violette Strahlen in erhöhtem Mafse. Bromsilber liefert nur schlechte Resultate.

4. Die auf Photosalzen erzeugten Farben sind Körperfarben.

Am Schlusse meiner Ausführungen angekommen, liegt es mir vor allem ob, Herrn Dr. Baur, Privatdozent a. d. techn. Hochschule, herzlichen Dank für seine freundliche Unterstützung durch Rat und Tat bei Anfertigung dieser Abhandlung auszusprechen. Desgleichen bitte ich die Herren Professoren Muthmann und Lipp, sowie die Herren Professoren Ebert und Fischer, an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse entgegennehmen zu wollen.